

THÈSE

INTERPRÉTATION DES ANOMALIES DE PROPRIÉTÉS DES PIÈCES DE MÉCANIQUE TRAITÉES PAR CARBONITRURATION EN PHASE GAZEUSE.

ÉTUDE DES TRANSFORMATIONS AU COURS DE LA TREMPÉ
DE L'AUSTÉNITE ENRICHIE EN CARBONE ET EN AZOTE.

présentée devant l'Université de Nancy I
pour obtenir le Diplôme de
Docteur - Ingénieur
par

Alfredo G. LORENZO

Ingeniero Mecánico

Universidad Nacional de Córdoba

Argentina

Soutenue le 19 Février 1974 devant la Commission d'Examen

JURY :

M. le Professeur R. FAIVRE	Président
M. le Doyen J. AUBRY	} Examineurs
M. G. BECK	
M. A. SIMON	
M. A. CONSTANT	} Invités
M. G. MEYNET	

1974



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547402_0040

THÈSE

INTERPRÉTATION DES ANOMALIES DE PROPRIÉTÉS DES PIÈCES DE MÉCANIQUE TRAITÉES PAR CARBONITRURATION EN PHASE GAZEUSE.

ÉTUDE DES TRANSFORMATIONS AU COURS DE LA TREMPÉ
DE L'AUSTÉNITE ENRICHIE EN CARBONE ET EN AZOTE.

présentée devant l'Université de Nancy I
pour obtenir le Diplôme de
Docteur - Ingénieur
par

Alfredo G. LORENZO

Ingeniero Mecánico

Universidad Nacional de Córdoba

Argentina

Soutenue le 19 Février 1974 devant la Commission d'Examen

JURY :

M. le Professeur R. FAIVRE	Président
M. le Doyen J. AUBRY	} Examineurs
M. G. BECK	
M. A. SIMON	
M. A. CONSTANT	} Invités
M. G. MEYNET	

1974

THÈSE

INTERPRÉTATION DES ANOMALIES DE PROPHÉTIES
DES PIÈCES DE MÉCANIQUE THÉORIQUES
CARBONITRIFICATION EN PHASE GAZEUSE
ÉTUDE DES MÉCANISMES DE TRANSFERT DE MATIÈRE
DE L'ÉVALUATION DES CARACTÈRES DE LA RÉACTION

Présentée par M. ALBERTO G. LORENZO
Docteur en Sciences
Spécialité : Mécanique

ALBERTO G. LORENZO



Reçu à la bibliothèque le 10/05/1974

1974

A Monsieur le Professeur René FAIVRE
Hommage respectueux

A Monsieur André SIMON
Hommage reconnaissant

A MA FEMME

A MES PARENTS

A MES BEAUX-PARENTS

Témoignage d'affection et de reconnaissance

AVANT-PROPOS

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Métallurgie de l'Ecole Nationale Supérieure de la Métallurgie et de l'Industrie des Mines de Nancy, associé au C.N.R.S. n° 159.

Nous adressons nos remerciements respectueux à Monsieur le Professeur René FAIVRE qui a bien voulu nous accueillir dans son laboratoire. Nous lui sommes très reconnaissant pour l'intérêt qu'il a porté à notre étude et pour l'honneur qu'il nous a fait en acceptant de présider notre Jury de Thèse.

Monsieur le Doyen Jacques AUBRY a accepté, avec beaucoup d'amabilité, d'examiner notre travail et de faire partie de notre Jury. Sensible à cet honneur, nous le prions de bien vouloir agréer l'expression de notre profonde reconnaissance.

Nous exprimons nos remerciements les plus vifs à Monsieur André CONSTANT, Directeur des Laboratoires de l'Institut de Recherche de la Sidérurgie à Saint-Germain-en-Laye pour la gentillesse avec laquelle il a consenti de venir à Nancy et de se joindre à notre Jury d'examen.

Que Monsieur Guy MEYNET, Assistant Scientifique du Centre d'Etudes de Sochaux de la Société Peugeot, reçoive ici le témoignage de notre profonde gratitude pour l'enrichissement qu'il nous a apporté au cours de nos discussions et pour avoir accepté d'examiner notre travail.

Nous tenons à remercier tout spécialement Monsieur André SIMON, Chargé de Recherche au C.N.R.S., qui nous a initié à la recherche et a dirigé notre travail en nous faisant bénéficier de son expérience. Son aide lors

de l'interprétation des résultats et de la rédaction de notre thèse a été inestimable.

Nous sommes très reconnaissant envers Monsieur Gérard BECK, Maître de Recherche au C.N.R.S. Qu'il trouve ici l'expression de notre sincère gratitude pour son soutien constant et pour la bienveillante attention qu'il n'a cessé d'accorder à nos études.

Nous remercions la Société des Automobiles Peugeot, dont l'aide a rendu possible cette étude, grâce à la compétence du personnel de ses laboratoires et, plus particulièrement, Monsieur André LALLEMANT, Chef du Laboratoire du Centre de Production de Mulhouse, pour sa participation très active à la réalisation de cette étude et pour la grande connaissance des traitements industriels, dont il a su nous faire profiter au cours de relations qu'il sut rendre aussi agréables qu'efficaces.

Nos remerciements vont aussi à tous nos camarades de laboratoire, chercheurs, techniciens et personnel des ateliers et du secrétariat qui nous ont aidé tout au long de ces trois années.

INTRODUCTION

Les différents processus de durcissement superficiel ont en général pour but l'obtention de pièces de mécanique ayant une surface dure et résistant à l'usure, tout en conservant à coeur de bonnes caractéristiques mécaniques qui rendent les pièces capables d'absorber les efforts et les chocs auxquels elles seront soumises.

Le traitement thermochimique de carbonitruration en phase gazeuse permet d'obtenir, par enrichissement de la couche superficielle en carbone et en azote, le résultat désiré (1) (2). En effet, ces deux éléments améliorent les caractéristiques de trempe de l'acier de base et permettent d'obtenir, par un refroidissement approprié de la pièce, deux structures différentes : l'une en surface est martensitique; l'autre au coeur est bainitique ou perlito-bainitique.

En plus des caractéristiques mentionnées plus haut à savoir une bonne dureté superficielle et une résistance à l'usure élevée, le traitement de carbonitruration apporte d'autres avantages (2) (3) :

- Sensible amélioration de la limite de fatigue.
- Température de traitement plus basse qu'en cémentation gazeuse.
- Diminution de la vitesse critique de trempe, par influence de l'azote. C'est la raison pour

laquelle les pièces carbonitrurées sont plus facilement trempées que les pièces cémentées.

- Pour ces deux dernières raisons les risques de déformation diminuent ce qui dispense, en principe, de toute opération ultérieure de redressage et de rectification.

Cependant, pour certaines nuances d'acier faiblement alliées, ce traitement provoque une anomalie de structure qui se traduit par une chute de la dureté superficielle sur une profondeur de l'ordre de 100 μm et par une diminution appréciable de la résistance à la fatigue (4) (5) (6) (7) (8). Cette anomalie est un problème auquel se heurtent actuellement la plupart des ateliers de traitements thermiques effectuant de la carbonituration en phase gazeuse. C'est pourquoi elle a donné lieu à différentes études qui ont débouché sur les hypothèses suivantes :

- Cette anomalie pourrait être due à une vitesse de refroidissement insuffisante après la carbonituration.
- Elle pourrait être attribuée à une variation en surface de la teneur en carbone et en azote.
- Elle pourrait provenir de l'apparition de pores provoquée par la formation d'azote moléculaire.
- Elle proviendrait de l'oxydation des éléments d'alliage près de la surface (formation d'oxydes aux joints de grains).
- Elle pourrait être due à la précipitation de carbonitrides aux joints de grains.

Toutes ces études n'ont pu jusqu'ici déboucher ni sur la connaissance précise des conditions et des mécanismes d'apparition.

rition de cette anomalie, ni sur les moyens de l'éviter.

Nous avons commencé ce travail par l'étude d'une pièce industrielle carbonitrurée en acier 30CD4 et nous l'avons approfondi par l'étude systématique de l'influence de chacun des éléments d'alliage sur la structure de la zone carbonitrurée.

Dans chaque cas, les courbes de répartition du carbone et de l'azote ont été tracées. Nous avons procédé ensuite à l'étude des cinétiques de transformation, complétée par des mesures de microdureté qui donnent une idée des variations des propriétés mécaniques. Enfin nous avons étudié les structures par micrographie optique, par microscopie électronique et diffraction des rayons X.

CHAPITRE I

METHODES EXPERIMENTALES

I.1 - ALLIAGES ETUDIES

Nous avons utilisé d'une part des aciers industriels, principalement de la nuance à 0,30 % de carbone, 1 % de chrome et 0,25 % de molybdène, dite 30CD4 et, d'autre part, des alliages synthétiques que nous avons élaborés au four à induction.

Les matières premières d'élaboration, sont des poudres de fer ex-carbonyle, de carbone pour analyse spectrographique, de chrome, de molybdène, de manganèse, de nickel et de silicium, dont les teneurs en impuretés sont les suivantes :

fer ex-carbonyle : C = 0,04%, N₂ = 0,022%, O₂ = 0,22%

carbone : traces de Si, Mg, Al, Cu, Fe .

chrome	}	moins de 0,01 % d'impuretés
molybdène		
manganèse		
nickel		
silicium		

Ces poudres, préalablement mélangées et compactées, sont fondues et coulées sous atmosphère d'argon. La lingotière,

NUANCE	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	B	P	S	Cu	Pb	Al	Ti
30CD ⁴	0,30	0,38	0,69	1,05	0,12	0,24	---	0,010	0,020	0,12	---	0,030	---
Fe-C	0,02	trs.	trs.	trs.	0,01	trs.	---	0,002	0,009	trs.	trs.	trs.	---
Fe-C-Cr(1)	0,28	trs.	trs.	0,98	0,01	trs.	---	0,003	0,009	trs.	trs.	0,003	---
Fe-C-Cr(2)	0,06	trs.	trs.	2,70	0,01	trs.	---	0,003	0,004	trs.	trs.	trs.	---
Fe-C-Cr(3)	0,14	trs.	trs.	5,18	0,01	trs.	---	0,003	0,003	trs.	trs.	0,004	---
Fe-C-Mo	0,12	---	---	---	0,01	0,62	---	0,003	0,009	---	---	0,010	---
Fe-C-Mn	0,24	0,01	0,98	---	0,01	---	---	0,002	0,003	---	---	0,004	---
Fe-C-Ni	0,09	---	---	---	3,08	---	---	0,002	0,003	---	---	0,020	---
Fe-C-Si	0,315	2,47	trs.	---	---	---	---	0,001	trs.	---	---	---	---

TABLEAU N°1 : ANALYSE SPECTROGRAPHIQUE AVANT CARBONITRURATION

en acier, a une section de 22 mm x 25 mm .

Dans le tableau N° 1, nous donnons la composition de chaque alliage.

I.2 - PREPARATION DES ECHANTILLONS

Nous avons utilisé deux types d'échantillons :

- a) Des échantillons prélevés directement par tronçonnage sous eau sur la pièce industrielle carbonitrurée.
- b) Des plaquettes de 22 mm x 25 mm x 5mm rectifiées et qui ont suivi le même traitement de carbonituration.

I.3 - TRAITEMENT DE CARBONITRURATION

Les pièces et les échantillons ont été traités dans des fours de série avec des charges de pignonnerie. Il s'agit de fours poussants à une file de cinq plateaux à bac de trempe à l'huile incorporé. Ces fours sont chauffés au gaz de Groningue par tubes radiants. Ils travaillent sous atmosphère contrôlée, composée d'un gaz support endothermique de point de rosée 0°C et de composition : $CO = 20\%$; $H_2 = 40\%$; $N_2 = 40\%$. Ce gaz support est obtenu par oxydation ménagée du gaz de Groningue. Les gaz actifs sont d'une part du gaz de Groningue comme agent cémentant et, d'autre part, 2 % en volume du gaz support chargé

en ammoniac anhydre, comme agent nitrurant. L'atmosphère contrôlée par des analyseurs infra-rouges, est maintenue à 0,30 % de CO_2 en régulant la quantité de gaz de Groningue .

Les fours comportent une zone de chauffage et de maintien des pièces à la température de traitement qui peut contenir quatre plateaux de pièces. La zone de mise à la température de trempe contient un seul plateau. Le temps de maintien est de deux heures et demie. Les pièces sont ensuite trempées et maintenues pendant six minutes dans l'huile à 160°C, brassée par deux turbines immergées.

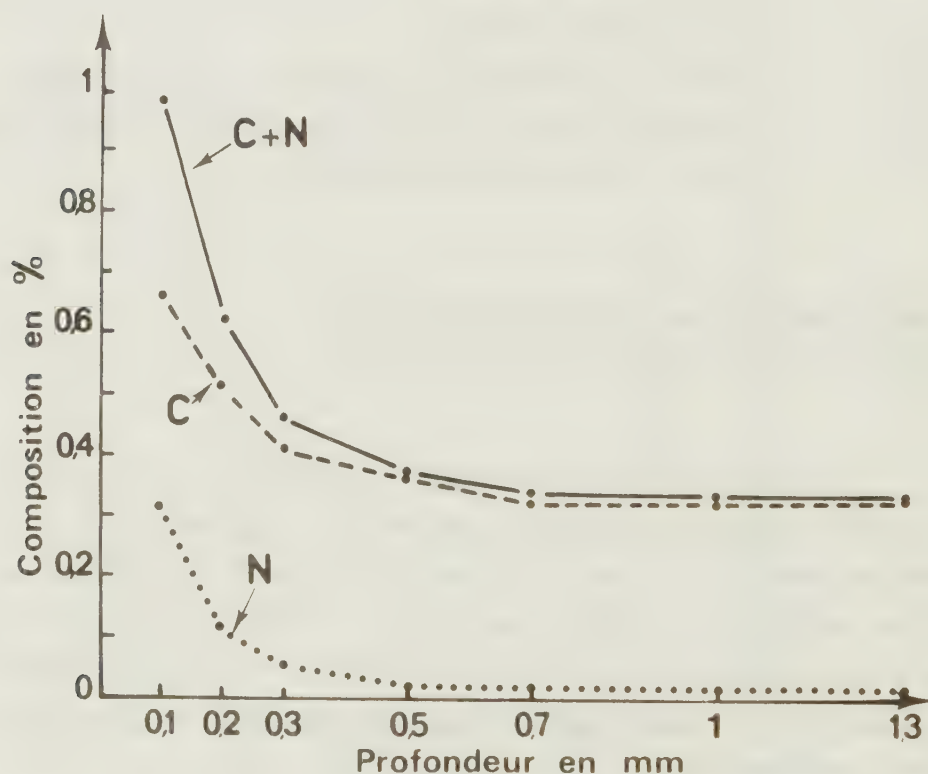


FIGURE N° 1 : Variation de la teneur en carbone et en azote dans une couche carbonitrurée .

Les conditions de fonctionnement sont les suivantes :

846 °C en zone 1

860 °C en zone de carbonitruration

830 °C en zone avant trempe

Dans ces conditions opératoires, on obtient les courbes de distribution du carbone et de l'azote dans la couche carbonitrurée représentées sur la figure 1 . Ces courbes ne présentent aucune anomalie.

I.4 - TRAITEMENTS THERMIQUES

En vue d'effectuer différents traitements thermiques, nous avons été amené à austénitiser à nouveau les échantillons carbonitrurés. Cette austénitisation est effectuée sous vide ou sous atmosphère d'argon pendant une durée variant de 5 à 45 minutes, à des températures allant de 800 à 1168 °C. Ensuite, les échantillons sont trempés rapidement dans l'eau ou refroidis dans l'air calme ou dans un courant d'azote à différentes pressions.

Nous avons également immergé certains échantillons dans l'azote liquide, (après trempe à l'eau) , afin d'obtenir une transformation martensitique plus complète.

I.5 - TECHNIQUES D'ETUDE

I.5.1 - Enregistrement des lois de refroidissement

Nous avons déterminé les lois de refroidissement pour différentes zones de la pièce industrielle étudiée, ainsi que pour les échantillons parallélépipédiques refroidis par différents moyens.

Dans le premier cas, la mesure a été faite à l'aide de la soudure d'un thermocouple logé au centre de la pièce cylindrique.

Les variations de tension sont appliquées à l'entrée d'un enregistreur galvanométrique à suiveur de spot, du type X, t.

L'austénitisation est faite dans un four à régulation automatique, à une température de 850 °C pendant 30 minutes.

Les pièces sont trempées à l'huile prise à différentes températures.

Pour la détermination des vitesses de refroidissement, nous avons obtenu les courbes dérivées $\frac{d\theta}{dt} = f(\text{ temps })$ en traçant les tangentes à la courbe $\theta = f(\text{ temps })$.

Ces courbes caractérisent donc le refroidissement du centre de la pièce.

Pour obtenir avec une approximation satisfaisante la courbe de refroidissement de la couche superficielle (zone carbonitrurée), nous utilisons une méthode de calcul développée par

G.BECK (9) qui utilise la formule qui donne l'écart de température entre le centre et la surface d'un échantillon cylindrique à l'aide de la relation simplifiée :

$$\Delta\theta_s^c = \frac{d\theta}{dt} \frac{\rho V c R}{2 \lambda S}$$

ρ = masse volumique

V = volume de l'éprouvette

c = chaleur massique

R = rayon de l'éprouvette

λ = conductivité thermique

S = surface de l'éprouvette

Dans le cas des échantillons parallélépipédiques, nous avons soit soudé les fils de thermocouple directement sur la surface de l'échantillon, soit soudé chaque fil sur une face opposée. Dans le premier cas on risque de perturber la température superficielle réelle par l'effet de la soudure du thermocouple. Dans le deuxième cas on enregistre la température moyenne entre les températures respectives des deux soudures. Nous sommes parvenu à obtenir presque la même loi de refroidissement dans les deux cas, grâce à la petite taille des échantillons.

L'austénitisation a été faite sous vide dans un tube de quartz, à une température de 850 °C.

I.5.2 - Examen au microscope métallographique

Après traitement, les échantillons sont sectionnés, puis enrobés à froid dans une résine acrylique auto-polymérisante à deux composants, à laquelle nous ajoutons de la poudre d'alumine afin d'obtenir une meilleure dureté de l'enrobage.

Ils subissent ensuite un polissage d'abord sous eau à l'aide de papiers abrasifs, puis à l'aide de pâtes de diamant de 6μ et 3μ sur disques de tergal et, finalement, au " vibromet " avec de la poudre d'alumine de $0,8\mu$.

Nous avons dû prendre toutes ces précautions afin d'éviter les effets de relief généralement provoqués par la grande différence de dureté entre les couches carbonitrurées et la matrice et pour éviter les effets d'arrondi pour le bord de l'échantillon.

Nous avons utilisé les réactifs d'attaque suivants :

Nital à 4 %

Réactif de Villella	{	HCl	5 cm ³
		acide picrique	1 g.
		alcool éthylique	100 cm ³

I.5.3 - Détermination de la dureté

Pour comparer l'influence du traitement de carbonitruration et l'effet des différents traitements thermiques sur

les alliages étudiés, il est intéressant de mesurer les variations de la dureté sur des coupes transversales des échantillons carbonitrurés.

Nous obtenons ainsi des courbes de variation de la microdureté en fonction de la distance à la surface de l'échantillon.

Pour toutes nos mesures, nous utilisons un microduremètre REICHERT adaptable sur le banc métallographique.

La charge utilisée est de 70g et la précision de nos mesures est fonction de la dureté, à savoir : de l'ordre $\pm 10 \text{ Kg / mm}^2$ lorsque la dureté est inférieure à 500 Kg / mm^2 et de l'ordre $\pm 50 \text{ Kg / mm}^2$ lorsque la dureté est supérieure à 1000 Kg / mm^2 . (10).

I.5.4 - Examen en microscopie électronique

a) Préparation de lames minces

Nous avons prélevé les lames minces pour l'observation au microscope électronique par transmission à différents niveaux dans la couche carbonitrurée.

Partant de la surface, par polissage sous eau avec du papier abrasif, nous arrivons à $15 \text{ } \mu\text{m}$ du niveau désiré, en suivant la profondeur atteinte au palmer et à l'aide du microscope optique. Une fois ce niveau atteint, le polissage de cette face est terminé au diamant.

La lame est collée sur un porte-échantillon métallique et on polit la face opposée jusqu'à atteindre une épaisseur de

l'ordre de 30 μm .

Pour l'ultra-amincissement électrolytique , nous plaçons dans un becher d'un litre, qui contient l'électrolyte, des cathodes verticales en acier inoxydable d'environ 50 cm^2 de surface et écartées de 5 cm. L'échantillon est placé au milieu de ces cathodes.

La température de la cellule est maintenue à environ 5 °C.

Nous utilisons une tension de 10V à 16V.

L'électrolyte utilisé avec la plupart des alliages a été le suivant: 95 % en volume d'éther monobutylique de l'éthylène glycol et 5 % d'acide perchlorique.

Pour l'alliage à 2,5 % de silicium nous avons dû essayer un électrolyte à 88 % en volume d'alcool éthylique, 9,5 % de H_2SO_4 et 2,5 % de glycérine, pour éviter la couche blanche que se forme avec le premier électrolyte.

Les principales difficultés rencontrées lors de l'amincissement mécanique des lames trempées à l'eau, sont la fragilité et les déformations dues aux tensions internes. Nous n'avons pu obtenir des lames de moins de 150 μm d'épaisseur. Aussi avons nous continué l'amincissement électrolytique en recouvrant la face extérieure de la lame et ses bords avec une laque. Ainsi nous protégeons la face à observer et le repérage de la profondeur de prélèvement de la lame reste correct.

Malgré toutes ces précautions, une lame à 1 % de chrome austénitisée à 1168 °C et trempée à l'eau s'est fissurée et cassée pendant l'amincissement électrolytique, à cause de la libération des contraintes.

b) Préparation des répliques

Nous avons utilisé des répliques doubles collodion-carbone sur des échantillons attaqués préalablement avec un réactif à 40 % d'acide nitrique dans l'alcool éthylique.

c) Préparations pour le microscope à balayage

Nous avons essayé différentes préparations pour l'observation au microscope à balayage:

- Echantillons polis dans les mêmes conditions que pour le microscope optique.
- Echantillons attaqués au nital 4 %, à l'eau régale, au réactif de Villella.
- Echantillons trempés après polissage, ce qui donne un relief provoqué par la transformation martensitique.
- Fractographie transversale de la couche carbonitrurée.

I.5.5 - Analyse à la microsonde électronique

Les échantillons ont été préparés de la même façon que pour l'étude micrographique, puis attaqués fortement avec les mêmes réactifs et finalement polis au " vibromet " .

De cette façon les précipités et les joints de grains sont très bien révélés.

Nous avons employé d'une part le balayage linéaire pour déterminer les variations de concentration de certains éléments le long d'un axe et, d'autre part le comptage point par point sur les précipités.

I.5.6 - Tracé des diagrammes temps-température de transformation en refroidissement continu (courbes TRC)

Les courbes TRC ont été tracées à l'aide du dilatomètre conçu et construit par B.MIGNOT (11) qui se caractérise par une très grande sensibilité associée à une faible inertie thermique. Il permet de refroidir l'échantillon à la vitesse de $70\text{ }^{\circ}\text{C} / \text{s}$ et de mesurer des taux de transformation de l'ordre de 1 %.

Pour éviter toute décarburation superficielle et limiter la perte en azote, l'austénitisation est effectuée sous atmosphère d'argon et les différents refroidissements surtout sous argon, mais parfois également sous vide.

Le dilatomètre de Mignot est muni d'un four principal à déplacement vertical, qui permet d'effectuer la mise en température de l'échantillon et de l'étalon en Pyros, après laquelle on peut mettre en oeuvre rapidement différents types de refroidissements.

Une grande variété de vitesses de refroidissement est

obtenue en utilisant différents milieux de trempe, conjugués à différents types d'écrans thermiques. On peut en outre faire le vide dans l'enceinte dilatométrique ou introduire un gaz pour modifier les conditions de convection naturelle.

Les capteurs de déplacement sont du type inductif. Le déplacement axial du noyau se traduit par un couplage variable entre la bobine émettrice, alimentée par une tension de 5000 Hz et les deux bobines réceptrices, montées en série. Les signaux résultants sont transmis par des câbles blindés au convertisseur de signaux. Le palpeur du capteur est appuyé sur la tige-poussoir. Des ressorts de suspension tiennent le noyau en place en lui laissant une certaine liberté de translation verticale.

La température est mesurée à l'aide d'un couple thermoélectrique dont les fils sont soudés sur la face interne de l'é-chantillon.

Nous utilisons un enregistreur galvanométrique X - t , à suiveur de spot (Sefram type Graphispot). Sa précision est de 0,2 % de l'étendue de la mesure. Il nous permet de tracer la courbe de variation de température en fonction du temps.

En même temps que l'enregistreur précédent, nous utilisons un appareil potentiométrique X - Y qui permet d'enregistrer la différence de dilatation entre l'éprouvette et l'étalon, en fonction de la température de l'échantillon.

La juxtaposition des courbes de refroidissement et des courbes dilatométriques, permet de déterminer les températures de début et de fin de transformation.

Les éprouvettes sont de forme tubulaire, de 4 mm de diamètre et de 20 mm de longueur. Percées selon leur axe d'un trou de 3 mm de diamètre, l'épaisseur de leur paroi est donc de 0,5 mm.

Austénitisée pendant 15 minutes, chaque éprouvette ne sert qu'à une seule manipulation.

CHAPITRE II

PROPRIETES DE LA COUCHE DE L'ACIER INDUSTRIEL ENRICHIE EN CARBONE ET EN AZOTE

Cette étude a été faite, d'une part, sur des pièces de mécanique prélevées dans la série de fabrication et, d'autre part, sur des échantillons de laboratoire présentant une surface plane d'environ 4 cm^2 .

La carbonitruration est effectuée dans les conditions de la fabrication en série.

II.1 - ETUDE DE LA CINETIQUE DE TRANSFORMATION DE LA COUCHE ENRICHIE

Nous allons d'abord étudier l'influence des trois paramètres suivants, sur la dureté de la couche carbonitrurée:

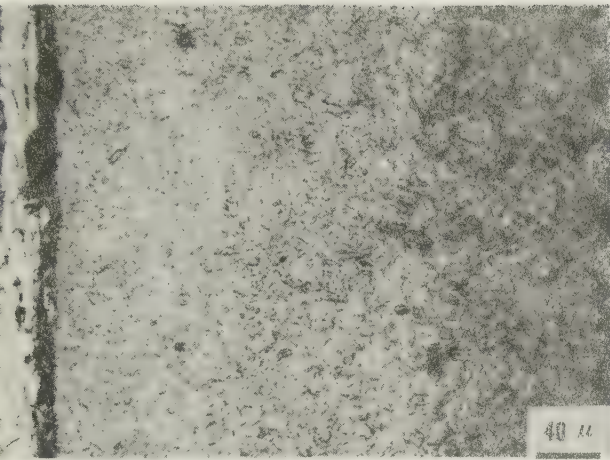
- a) Vitesse de refroidissement
- b) Température d'austénitisation
- c) Durée d'austénitisation

II.1.1 - Influence de la vitesse de refroidissement

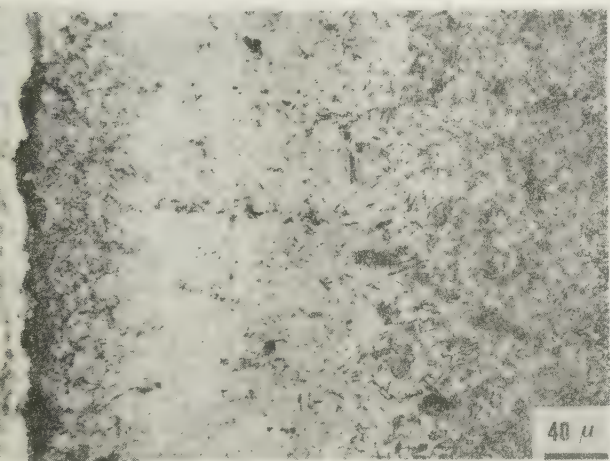
Nous avons pu étudier sur une pièce de série massive, (diamètre 29 mm) l'influence de la vitesse de refroidissement sur la structure de la couche carbonitrurée. En effet, la pièce de mécanique étudiée présente une collerette que nous avons schématisée sur la planche I. Les trois zones numérotées 1, 2, 3 correspondent à des massivetés très différentes et subissent de ce fait, au cours de la trempe à l'huile, des vitesses de refroidissement décroissantes dans le sens 1, 2, 3. Sur la planche I nous donnons les micrographies optiques obtenues après attaque au nital sur ces trois zones. La zone 1 présente une structure martensitique qui, partant de la surface, atteint une épaisseur de quelques dixièmes de millimètres. Dans la zone 2 , la surface présente une structure mixte martensite-bainite en dessous de laquelle on observe encore une zone presque totalement martensitique. La bainite de la couche superficielle est surtout localisée au voisinage des anciens joints de grains de l'austénite. Pour la zone 3, la surface est totalement bainitique et recouvre une couche mixte martensite-bainite.

Sur la figure 2 nous avons tracé les courbes de variation de la microdureté dans ces trois zones. En 1 il n'y a pas de chute superficielle de la microdureté; en 2 on observe une chute de la dureté superficielle, suivie d'une remontée qui caractérise la zone bien trempée; en 3 la chute de la dureté superficielle est très importante et la zone intermédiaire n'est plus que partiellement trempée. Ceci est en accord avec l'observation micrographique.

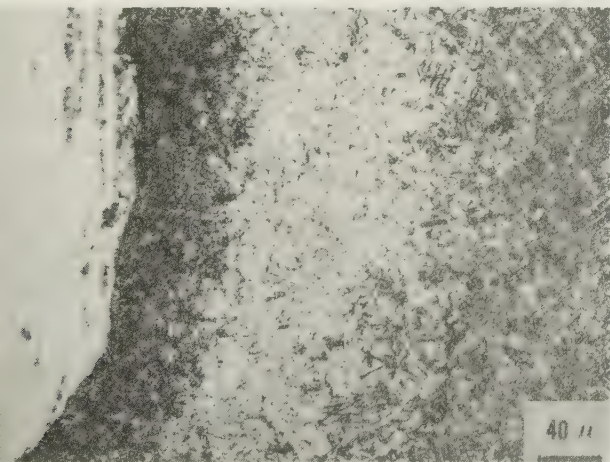
PLANCHE I



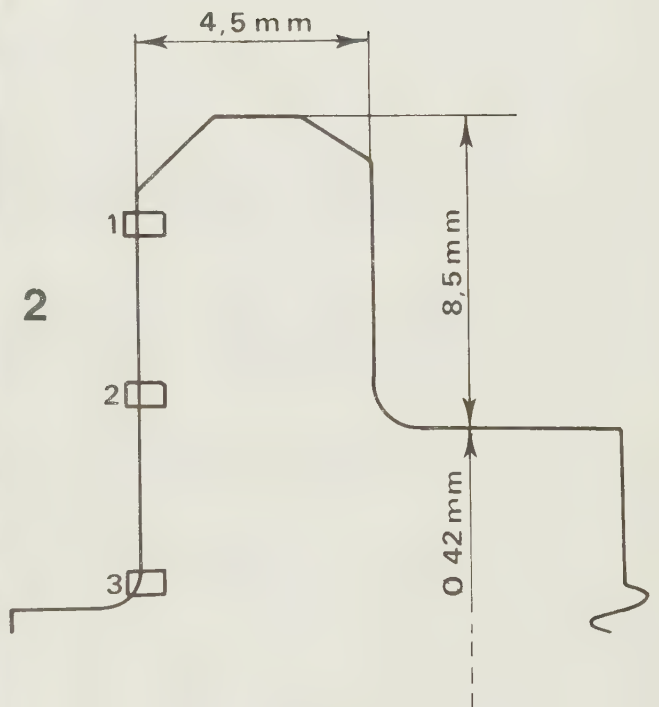
1



2



3



Micrographies optiques des trois zones de la collerette. Influence de la massivité sur les structures superficielles obtenues par trempe à l'huile chaude. Zone 1 : structure martensitique. Zone 2 : structure mixte martensite-bainite en surface et martensitique entre 80 et 200 μm . Zone 3 : surface bainitique et couche mixte martensite-bainite entre 70 et 200 μm . Schématisation de la collerette et des trois zones observées.

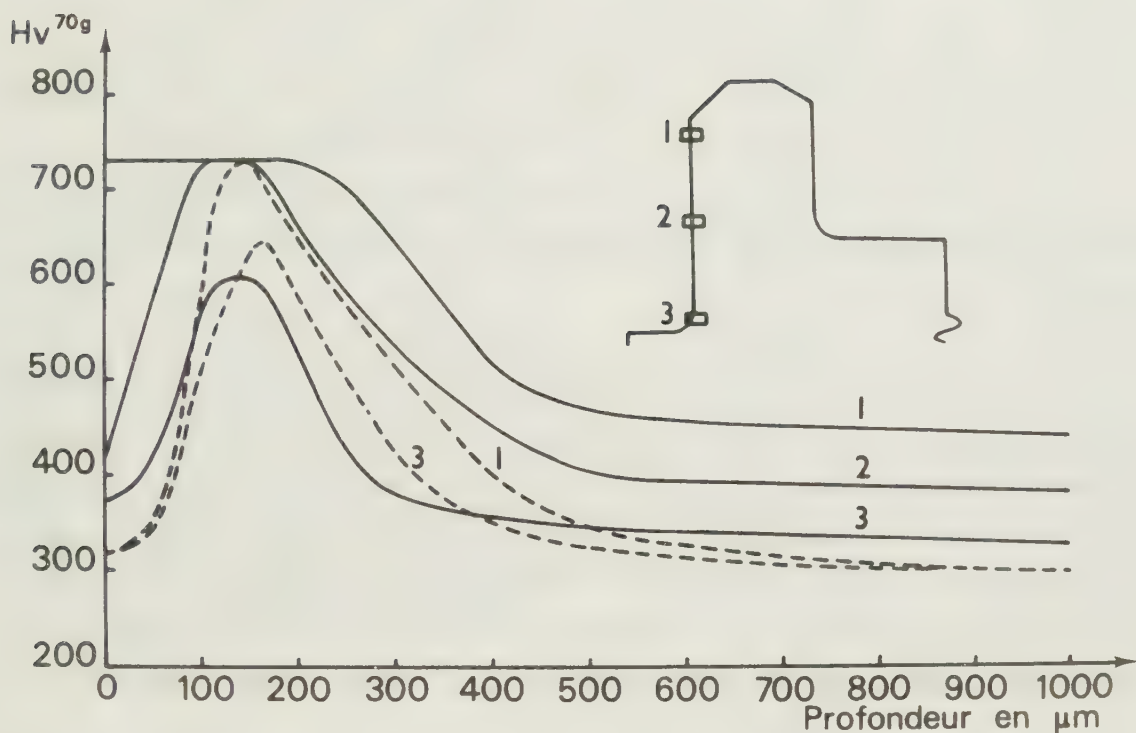


FIGURE N° 2 : Courbes de microdureté des trois zones de la collerette :

- Pièce trempée à l'huile
- - - Echantillon réausténitisé et refroidi à l'air calme

Ces résultats s'interprètent parfaitement par l'absence, puis par l'apparition et enfin par la progression de la transformation bainitique au fur et à mesure que la vitesse de refroidissement diminue à cause des massivités très différentes des diverses parties de la collerette.

Nous avons découpé aussi un petit échantillon de cette zone. Celui-ci a été soumis à un traitement d'austénitisation de

5 minutes à 850 °C ,suivi d'une trempe à l'air calme. Les courbes de microdureté obtenues sur cet échantillon sont tracées sur la figure 2 en pointillé. L'observation micrographique donne la même structure pour les trois zones. Par ailleurs, la structure est semblable à celle que représente la micrographie de la zone 3 de la planche I. Cette expérience met bien en évidence que les différentes structures obtenues précédemment sont dues uniquement à des cinétiques de refroidissement différentes.

Pour bien mettre en évidence l'influence de la vitesse de refroidissement sur la structure et les propriétés de la couche carbonitrurée, nous avons été amené à appliquer, après réausténitisation des échantillons pendant 5 minutes à 850 °C, les refroidissements indiqués sur la figure 3 (courbes B à E) . La courbe A correspond à la trempe directe après carbonitruration (c'est-à-dire sans réausténitisation), dans l'huile chaude.

Les échantillons ont été prélevés dans la zone à forte massiveté ($\varnothing$ 29 mm) de la pièce étudiée.

La durée d'austénitisation a été choisie volontairement courte pour éviter , d'une part, une dénitruration superficielle toujours possible, même sous atmosphère d'argon et, d'autre part, une diffusion importante du carbone et de l'azote vers l'intérieur de la pièce. On ne pourrait plus alors comparer les résultats obtenus avec ceux que donne la couche carbonitrurée traitée directement après carbonitruration.

Les courbes de la figure 4 donnent la variation de la microdureté en fonction de la distance à la surface, pour les échantillons ayant subi les traitements de A à E .

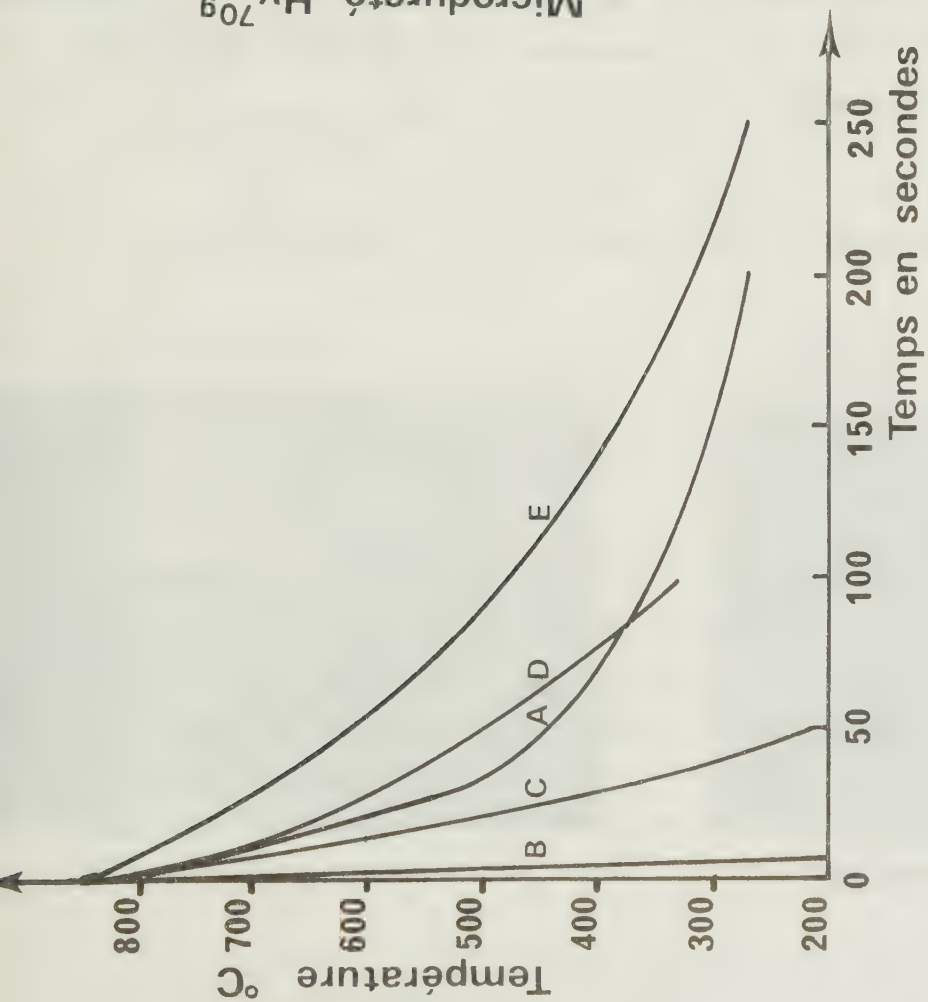


FIGURE N° 3

Courbes de refroidissements :

- A = trempe à l'huile à 160 °C
- B = trempe à l'eau
- C = refroidi à l'air agité
- D = refroidi à l'air calme
- E = refroidi dans le tube de laboratoire

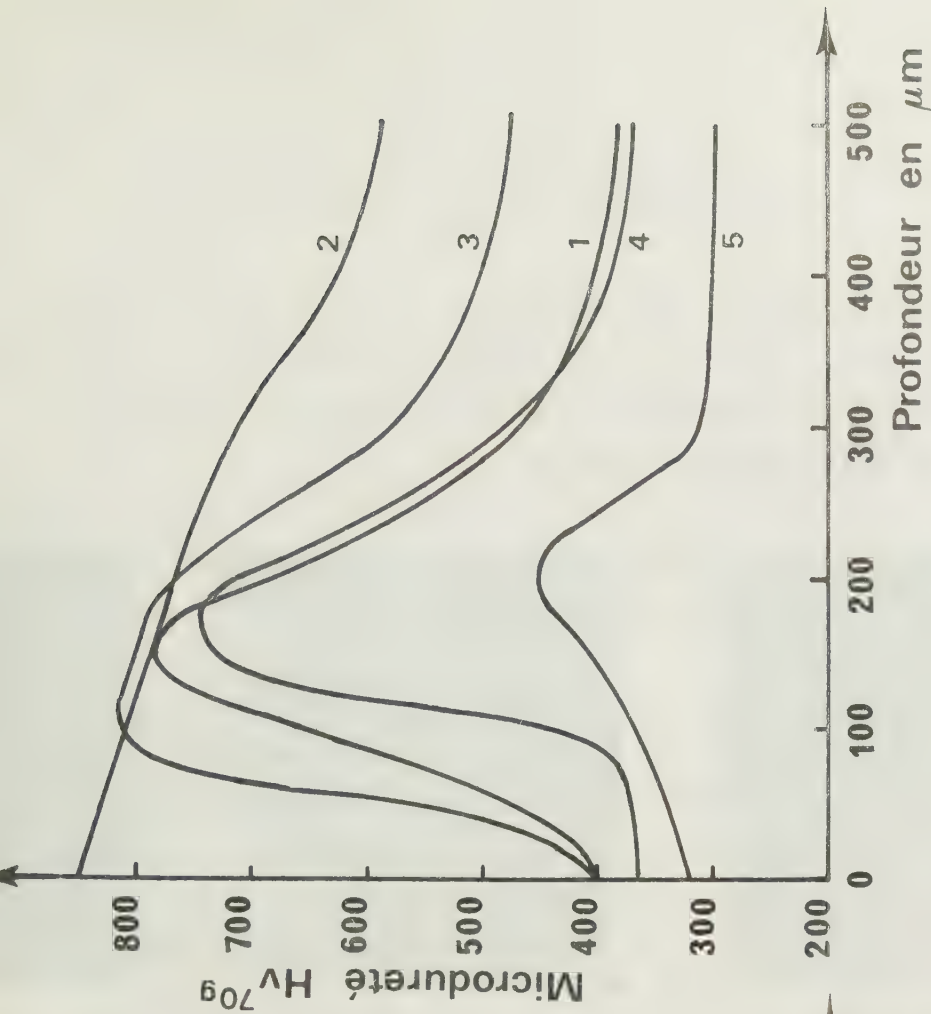


FIGURE N° 4

Variations de la microdureté en fonction de la profondeur dans la couche carbonitrurée.

- Echantillon 1 : refroidissement A
- Echantillon 2 : refroidissement B
- Echantillon 3 : refroidissement C
- Echantillon 4 : refroidissement D
- Echantillon 5 : refroidissement E

La planche II montre la structure obtenue après les traitements thermiques de A à E . L'analyse des résultats obtenus par mesure de la microdureté et par observation micrographique, donne les renseignements suivants:

Echantillon N°1 (trempe directe à l'huile après carbonitruration)

Microdureté : courbe classique obtenue sur la pièce mécanique présentant le défaut de dureté. Chute superficielle de la microdureté sur une épaisseur d'environ 120 μm . Maximum de dureté à environ 150 μm .

Microscopie optique : on observe une zone fortement attaquée, correspondant à la zone de chute de dureté, sur une profondeur d'environ 80 μm , qui sépare de la surface une zone martensitique peu attaquée sur environ 150 μm .

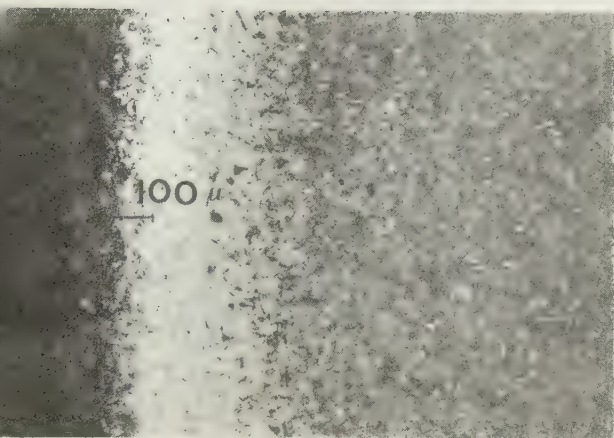
Echantillon N°2 (réausténitisé et trempé à l'eau)

Microdureté : disparition de la chute de microdureté en surface. Décroissance progressive de la dureté vers le centre de l'échantillon.

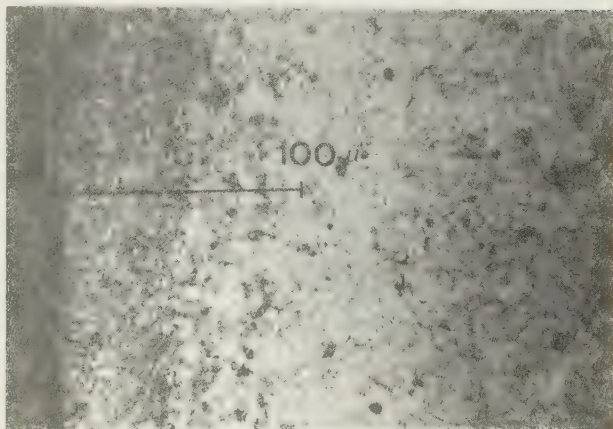
Microscopie optique : l'attaque de la couche est très difficile. Pas d'attaque notable au nital à 4 % avant 30 secondes. La zone superficielle de la couche carbonitrurée est complètement martensitique. Si on pousse l'attaque, (environ une minute) , la zone superficielle de la couche s'attaque sensiblement plus. Il existe encore une différence structurale par rapport aux couches plus profondes. Elle est due à la présence de

PLANCHE II

MICROGRAPHIES OPTIQUES SUR L'ACIER 30CD4
APRES DIFFERENTS TRAITEMENTS THERMIQUES

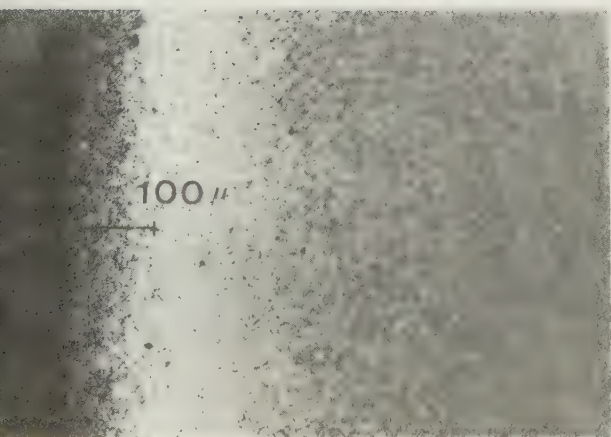


ECHANTILLON N° 1

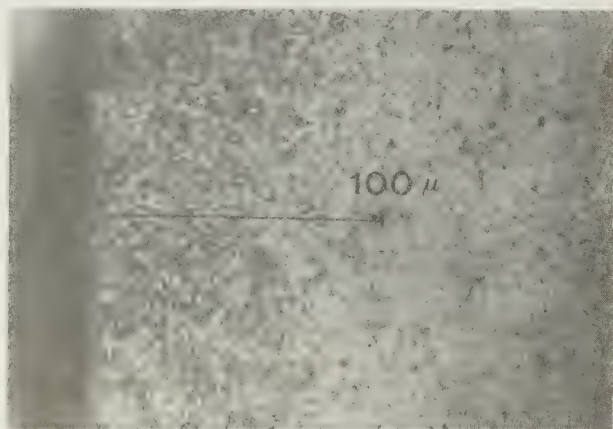


ECHANTILLON N° 1

Trempe directe après carbonitruration. Attaque au nital 4 % 10 secondes. Structure bainitique sur les premiers 80 μm , suivie d'une zone martensitique d'environ 150 μm .



ECHANTILLON N° 4



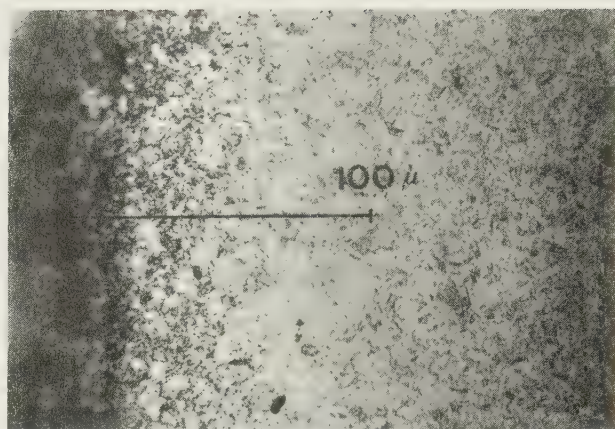
ECHANTILLON N° 4

Austénitisation à 850°C pendant 5 minutes et refroidissement à l'air calme. Attaque 10 secondes au nital 4%. Structure bainitique en surface (80 à 100 μm), suivie d'une couche martensitique.

PLANCHE II

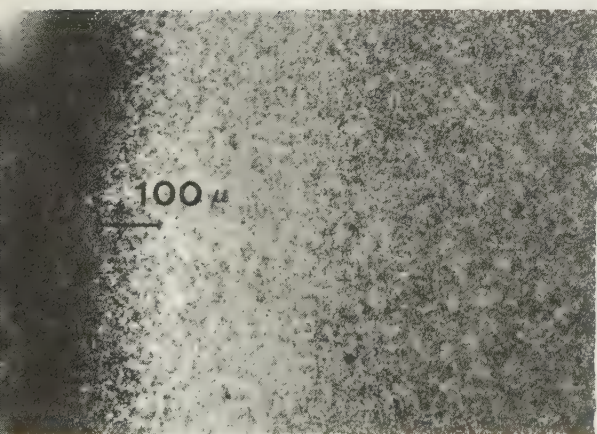


ECHANTILLON N°3



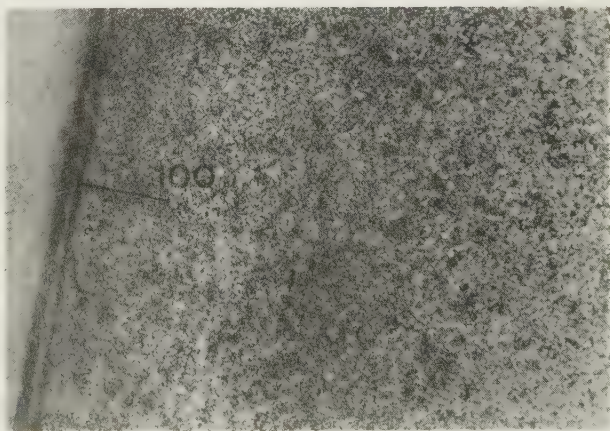
ECHANTILLON N°3

Austénitisation à 850°C pendant 5 minutes et refroidissement à l'air agité. Attaque 10 secondes au nital 4 %. Structure bainitique en surface (80 μm), suivie d'une zone martensitique sur environ 150 μm .



ECHANTILLON N°2

Austénitisation à 850°C pendant 5 minutes et trempe à l'eau. Attaque au nital 4% pendant une minute. Structure martensitique avec précipités non dissous en surface.



ECHANTILLON N°5

Austénitisation à 850°C pendant 5 minutes et refroidissement dans le tube laboratoire . Structure perlito-bainitique sur toute l'épaisseur de la couche.

précipités non dissous, mais qui ne se manifeste plus par une chute de microdureté.

Echantillon N°3 (refroidi dans un courant d'air)

Microdureté : chute de la microdureté sur une zone superficielle d'environ 80 μm . Maximum de dureté entre 100 et 120 μm . L'allure de la courbe est analogue à celle de la courbe de l'échantillon N°1.

Microscopie optique : l'échantillon est attaqué sur une profondeur d'environ 60 μm (analogue à celle de l'échantillon N°1).

Echantillon N°4 (refroidi à l'air calme)

Microdureté : chute de la microdureté sur une zone superficielle d'environ 110 μm . Maximum de dureté entre 120 et 200 μm . La courbe est analogue à celles des échantillons 1 et 3.

Microscopie optique : forte attaque sur environ 80 μm (analogue aux échantillons 1 et 3).

Echantillon N°5 (refroidi dans le tube de laboratoire)

Microdureté : dureté très inférieure. Aucune zone trempée. Cependant, la chute relative de la dureté subsiste sur une

zone superficielle d'environ 150 μm d'épaisseur.

Microscopie optique : structure perlito-bainitique sur toute l'épaisseur de la couche.

Si l'on compare les courbes des figures 3 et 4 , on remarque que la dureté superficielle ainsi que la dureté maximale diminuent avec la vitesse de refroidissement, comme nous l'attendions. Il y a une anomalie pour les refroidissements les plus lents (A, C, D, E) où la dureté superficielle est inférieure à la dureté mesurée à environ 100 μm de profondeur. Or, comme nous l'avons montré sur la figure 1, la teneur en carbone et en azote diminue du bord vers l'intérieur de l'échantillon. Comme la trempabilité est améliorée par le carbone et l'azote, elle devrait être maximale dans la zone superficielle.

Pour nous assurer que la chute importante de la microdureté superficielle observée dans le cas des traitements A, C et D n'est pas due à la présence d'une quantité importante d'austénite résiduelle, nous avons trempé dans l'azote liquide un échantillon ayant préalablement subi le traitement D. La dureté n'est pratiquement pas affectée par ce traitement.

L'austénite résiduelle n'est donc pas responsable de la chute de microdureté observée.

II.1.2 -Influence de la température d'austénitisation

Nous avons effectué une série d'expériences en vue d'étudier l'influence de la température d'austénitisation sur

la dureté des couches carbonitrurées, c'est-à-dire sur leur trempabilité.

Nous avons réausténitisé les échantillons carbonitrurés pendant 5 minutes à 850 , 950 , 1000 et 1100°C et nous les avons refroidis à l'air calme (courbe de refroidissement D de la figure 3).

La figure 5 donne les courbes de variations de la microdureté en fonction de la distance à la surface, pour les différents traitements.

Les austénitisations à 850 et 950°C donnent deux courbes de variation de dureté voisines. Il y a une chute de microdureté pour les premiers 100 μ m de la couche. Par contre, après une austénitisation à 1100°C la chute de microdureté superficielle a disparu. La dureté diminue normalement du bord vers le centre de la pièce. Une austénitisation à 1100°C fait donc disparaître l'anomalie superficielle de trempabilité.

D'autre part, la variation de la dureté en fonction de la distance à la surface est beaucoup plus étalée du fait de la diffusion du carbone et de l'azote vers l'intérieur de l'échantillon au cours du maintien à 1100°C .

Les austénitisations à 1000°C nous ont conduit à des résultats non reproductibles.

Pour certains échantillons (courbe c de la figure 5) il n'y a pas de chute superficielle de la microdureté, alors que pour d'autres (courbe d de la figure 5) cette chute superficielle de microdureté se produit. La non reproductibilité des

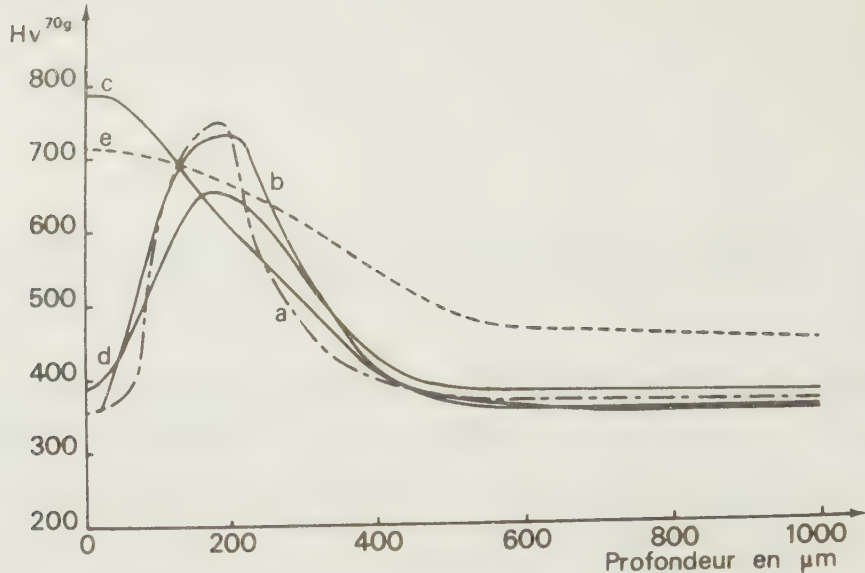


FIGURE N° 5 : Variation de la microdureté après différentes températures d'austénitisation . Austénitisé pendant 5 minutes et refroidi à l'air calme .

- a : température d'austénitisation 850 °C
- b : température d'austénitisation 950 °C
- c } température d'austénitisation 1000 °C
- d } température d'austénitisation 1000 °C
- e : température d'austénitisation 1100 °C

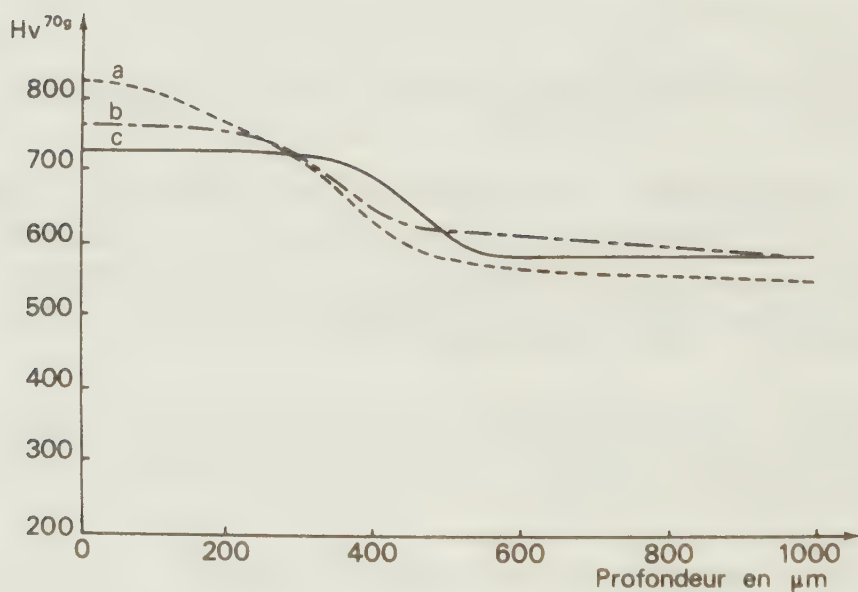


FIGURE N° 6 : Variation de la microdureté après différentes températures d'austénitisation. Austénitisé pendant 5 minutes et trempé à l'eau .

- a : température d'austénitisation 850°C
- b : température d'austénitisation 1000°C
- c : température d'austénitisation 1100°C

résultats observée dans ce cas montre que la limite d'apparition du phénomène responsable de cette anomalie superficielle se trouve précisément vers 1000°C , pour une durée d'austénitisation de 5 minutes.

Nous avons également effectué des trempes à l'eau sur des échantillons austénitisés pendant 5 minutes respectivement à 850, 1000 et 1100°C .

La grande vitesse de refroidissement appliquée aux échantillons (courbe B de la figure 3) provoque alors une transformation martensitique de tout l'échantillon.

La figure 6 donne les courbes de variations de la dureté en fonction de la distance à la surface, pour différentes conditions d'austénitisations. On remarque qu'il n'y a plus de chute de dureté en surface et que la dureté superficielle décroît lorsque la température d'austénitisation augmente. Dans le cas de ces refroidissements rapides, la dureté est uniquement une fonction de la teneur locale en azote et en carbone car il n'y a que la transformation martensitique qui peut se produire. Le profil de la courbe de variation de la dureté est analogue au profil de la courbe de variations de la teneur en carbone et en azote. Les teneurs en azote et en carbone diminuent légèrement en surface lorsque la température d'austénitisation augmente alors que, comparativement, celles des couches plus profondes augmentent. Cependant, la dénitruration et la décarburation superficielles restent limitées.

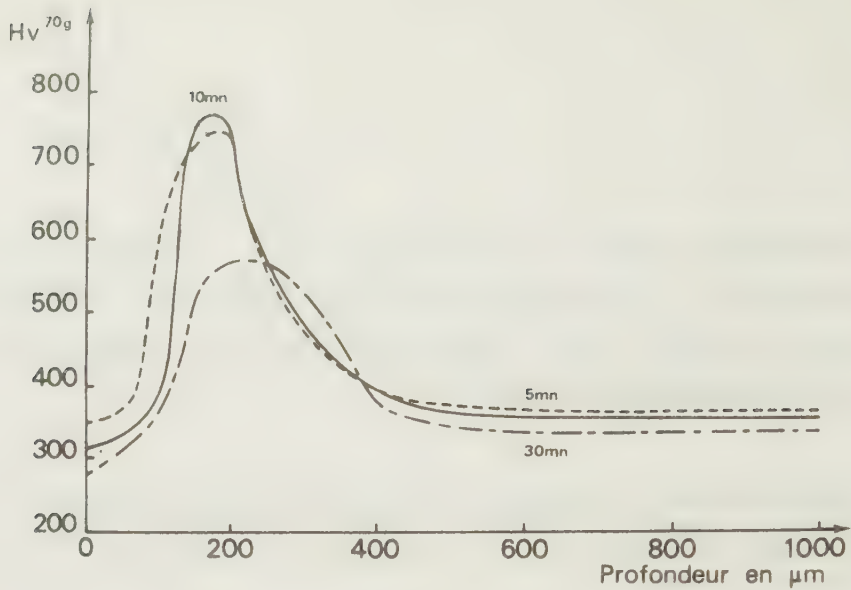


FIGURE N° 7 : Courbes de microdureté après différentes durées d'austénitisation. Austénitisation à 850°C et refroidissement à l'air calme

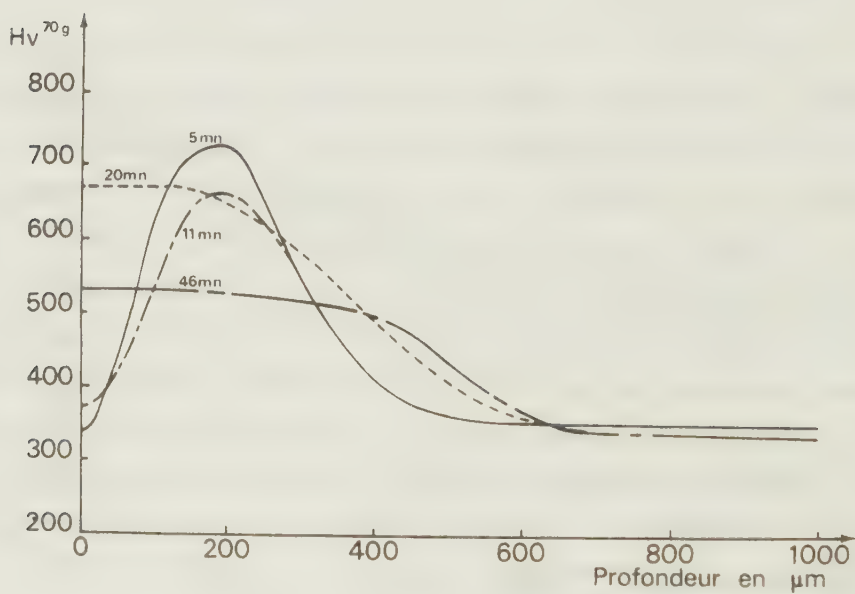


FIGURE N° 8 : Courbes de microdureté après différentes durées d'austénitisation. Austénitisation à 950°C et refroidissement à l'air calme

II.1.3 - Influence de la durée d'austénitisation

La figure 7 montre les variations de la microdureté après austénitisation à 850°C pendant 5, 10 et 30 minutes, suivie d'un refroidissement à l'air calme. Après austénitisation pendant 5 ou 10 minutes, on observe la chute de microdureté superficielle. Une zone martensitique plus dure est située vers 200 μm .

Après austénitisation pendant 30 minutes, la chute de la dureté superficielle subsiste, mais la dureté maximale obtenue, plus faible, s'étend sur un domaine plus large. Ce phénomène est dû à la diffusion du carbone et de l'azote vers l'intérieur de l'échantillon, qui entraîne une baisse locale de la teneur en C + N (chute de trempabilité) et une zone enrichie en carbone+azote plus étalée.

A 850°C, quelle que soit la durée d'austénitisation, nous ne sommes pas parvenus à faire disparaître la chute superficielle de microdureté.

La figure 8 montre les variations de la microdureté après austénitisation à 950°C pendant 5, 11, 20 et 46 minutes, suivie d'un refroidissement à l'air calme.

Après austénitisation pendant 5 et 11 minutes, on observe une zone présentant une chute de microdureté superficielle qui recouvre une zone martensitique, située vers 200 μm , tout à fait semblable au cas précédent, c'est-à-dire pour une austénitisation à 850°C.

Par contre, après austénitisation pendant 20 minutes, il n'y a plus de chute de dureté mais la dureté maximale est plus faible.

Après une austénitisation durant 46 minutes, il n'y a également plus de chute superficielle de dureté mais cette fois-ci, la dureté maximale est beaucoup plus faible. Nous venons donc de mettre en évidence que pour une température d'austénitisation de 950°C il est possible de faire disparaître la chute superficielle de microdureté en augmentant la durée d'austénitisation.

II.1.4 - Discussion des résultats

Nous venons de montrer que la chute superficielle de microdureté peut disparaître lorsque :

- l'on augmente la vitesse de refroidissement
(figure 4)
- l'on augmente la température d'austénitisation
(figure 5)
- l'on augmente la durée d'austénitisation
(figure 8)

Ce qui se passe lorsque la vitesse de refroidissement augmente est très clair. En effet, dans ce cas, on supprime la transformation bainitique qui se produit préférentiellement dans

la zone superficielle de la couche carbonitrurée, uniquement par l'effet de la drasticité plus élevée du liquide de trempe.

Par contre, pour un refroidissement donné, l'effet des variations des conditions d'austénitisation (température, durée, figures 5 et 7) n'est pas directement explicable. Cependant, le fait que l'augmentation de la température et de la durée d'austénitisation fasse disparaître cette chute de trempabilité nous fait penser à une mise en solution progressive de carbonitrides dans l'austénite. Nous en verrons plus loin l'interprétation détaillée. Cependant nous pouvons dé-

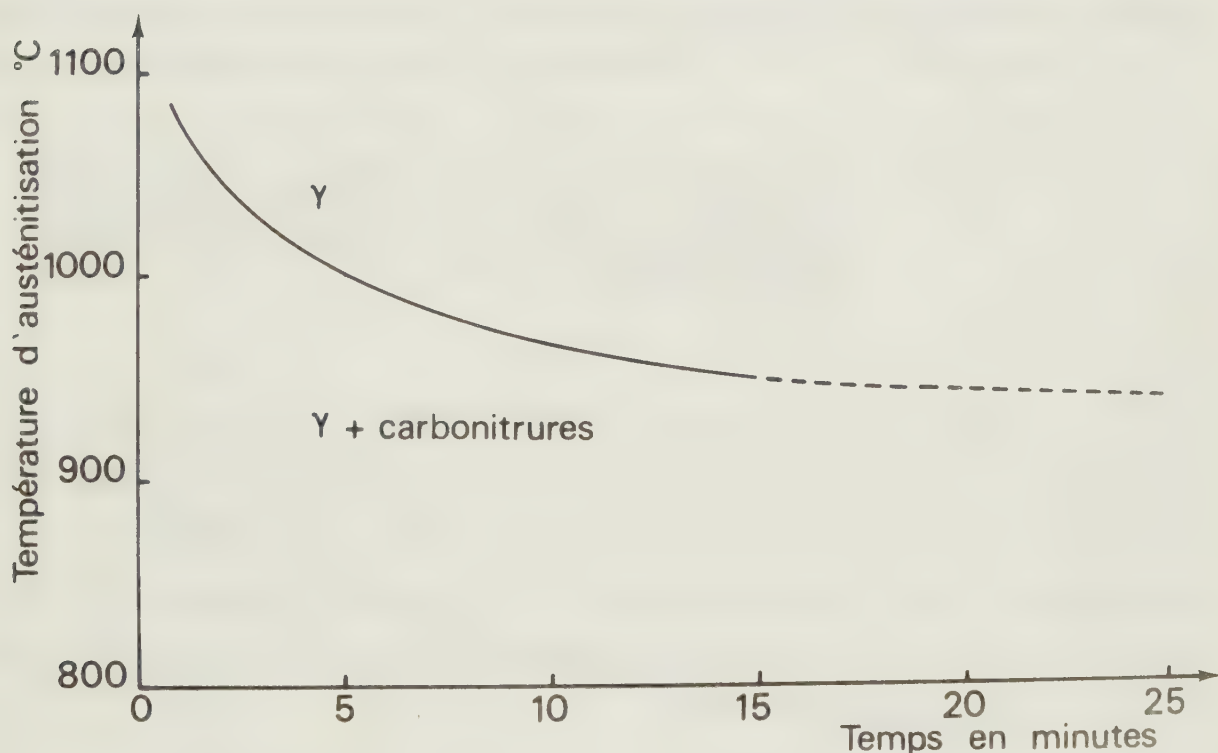


FIGURE N° 9 : Limite des domaines austénite et austénite plus carbonitrides en fonction de la température et de la durée de l'austénitisation dans le cas d'un refroidissement à l'air calme .

duire de cette hypothèse de la dissolution incomplète des carbonitrures, une indication sur la limite entre le domaine austénitique homogène et le domaine biphasé, carbonitrures et austénite, aux différentes températures et pour différentes durées d'austénitisation. Nous avons admis que l'apparition de la diminution de la microdureté au voisinage de la surface, correspond à la présence, durant l'austénitisation, d'un domaine biphasé austénite et carbonitrures. La figure 9 montre l'allure de la courbe d'équilibre.

Si le point représentatif des conditions d'austénitisation est au-dessus de cette courbe, le refroidissement à l'air calme produit une structure martensitique jusqu'en surface. Dans le cas contraire, il s'y produira une transformation bainitique.

II.1.5 - Comparaison entre la trempe directe après carbonitruration et la trempe après réausténitisation

Nous avons vu que les traitements que nous avons effectués sur des échantillons préalablement carbonitrurés impliquent en fait une réausténitisation avant trempe. Nous avons vu également que, qualitativement, les structures obtenues soit par trempe directe après carbonitruration (planche II, échantillon 1), soit par réausténitisation et trempe (planche II, échantillons 3 et 4), sont semblables.

Cependant, il fallait vérifier que ces structures très voisines résultent bien de refroidissements analogues. C'est pour quoi nous avons été amené à déterminer les cinétiques de refroidissement des pièces mécaniques traitées dans les conditions in-

dustrielles et à les comparer aux courbes TRC , tracées par B. MIGNOT sur les mêmes aciers cabonitrurés (11).

a) Détermination des lois de refroidissement de la pièce mécanique

Les mesures sont effectuées sur une éprouvette de 29 mm de diamètre et 190 mm de longueur, prélevée sur la pièce mécanique étudiée, dans la zone où nous avons découpé les petites éprouvettes pour les essais de réausténitisation et de trempe.

Pour enregistrer la vitesse de refroidissement, nous avons placé une soudure de thermocouple au centre de cette éprouvette.

La courbe a de la figure 10 correspond au re-

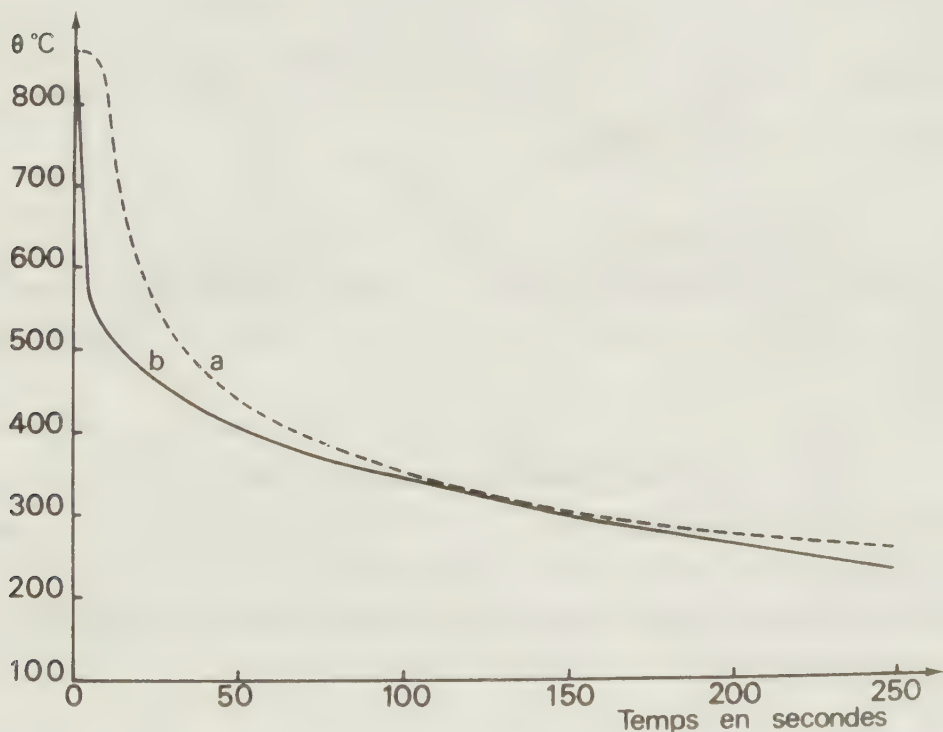


FIGURE N° 10 : Courbes de refroidissement au coeur et en surface de la pièce mécanique. Austénitisation à 850°C et trempe à l'huile à 158°C.

froidissement obtenu après une austénitisation à 850°C , lors de la trempe à l'huile prise à 158°C .

Pour obtenir la loi de refroidissement de la zone superficielle de la pièce, en fait la zone qui nous intéresse puisqu'elle correspond à la couche carbonitrurée, nous avons utilisé la méthode de calcul exposé en I.5.1, qui permet de passer de la température mesurée au centre de l'échantillon à la température superficielle. C'est la courbe ainsi calculée qui est donnée sur la figure 10 (courbe b).

b) Détermination des transformations au cours du refroidissement

Une fois connue la cinétique de refroidissement de la pièce étudiée, il est possible de déterminer, à partir de la courbe TRC, la nature des transformations qui se produisent lorsque l'on fait subir à un échantillon de même nuance, un refroidissement donné.

Une courbe TRC a été tracée par B.MIGNOT (11)(12) pour de petits échantillons de 0,5 mm d'épaisseur carbonitrurés dans les mêmes conditions que les échantillons massifs (figure 11).

Cette courbe TRC tient compte du fait que la cinétique des transformations qui se produisent dans les premiers $100\text{ }\mu\text{m}$ (courbe a) est très différente de celle des transformations qui se produisent dans les zones plus profondes, (vers $250\text{ }\mu\text{m}$, courbe b).

0,56 < Carbone % < 0,60
0,21 < Azote % < 0,25

Auténitisation 15 minutes
à 900 °C

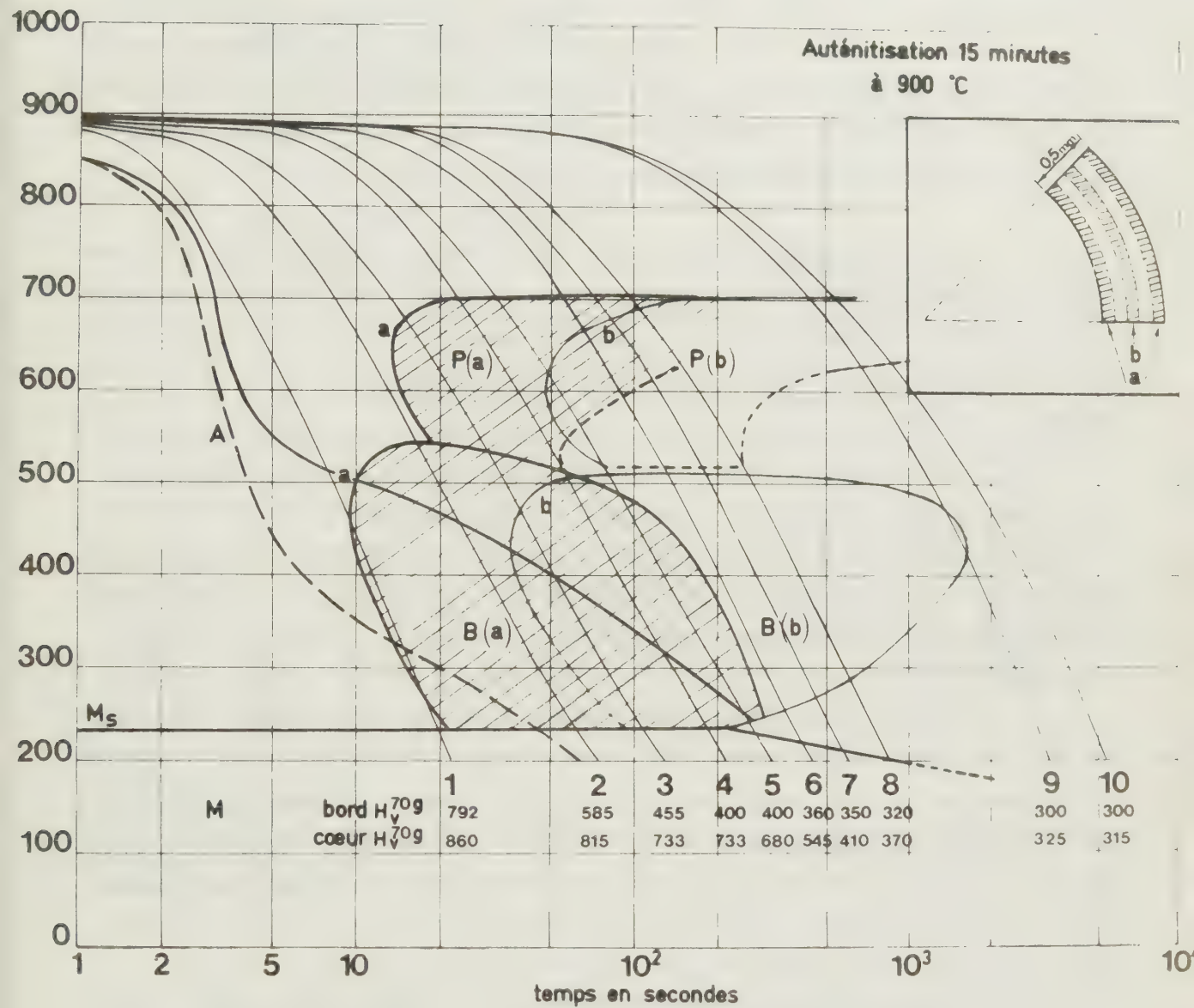


FIGURE N° 11 : Courbes TRC d'une couche carbonitrurée de l'acier 30CD4

Nous avons superposé à ce diagramme TRC la courbe de refroidissement de la zone superficielle que nous venons de calculer pour l'échantillon de 29 mm de diamètre. Cette courbe de refroidissement traverse tout le domaine bainitique de la courbe TRC des premiers 100 μ m de la couche, alors qu'elle ne fait qu'effleurer le domaine bainitique de la courbe qui correspond à la zone plus profonde.

Les résultats de cette expérience permettent d'interpréter la structure des couches obtenues sur les pièces mécaniques de série : une structure bainitique en surface et une structure presque complètement martensitique pour les zones plus profondes.

L'accord entre les résultats de la trempe directe après cabonitruration et ceux de la trempe après réausténitisation confirme non seulement que l'on peut obtenir des trempes analogues , mais encore qu'il n'y a pas d'évolution ou de changement notable lors d'une réausténitisation qui dure 5 ou 15 minutes.

Nous avons tracé en pointillés sur la figure 11 une courbe de refroidissement qui permettrait d'éviter pratiquement la formation de la bainite. Une telle courbe devrait pouvoir être obtenue en utilisant une huile ou un autre liquide de trempe dont la transition ébullition-convection se produirait vers 400°C et non, comme c'est le cas pour l'huile utilisée, vers 500°C.

Nous avons essayé d'obtenir le refroidissement recherché en modifiant les paramètres suivants qui caractérisent la trempe :

- Température de l'huile
- Etat d'agitation de l'huile

Nous avons tracé les courbes de refroidissement obtenues pour le centre de l'éprouvette lors de la trempe dans l'huile au repos prise à 158°C , puis à 100°C, et dans l'huile à 100°C, mais agitée.

A partir des courbes obtenues nous pouvons préciser que :

- La température de l'huile influe très peu sur le refroidissement.
- Une agitation de l'huile accélère seulement le refroidissement en régime de convection.

La courbe de refroidissement recherchée ne peut être obtenue en agissant sur ces deux paramètres de l'huile utilisée.

C.DUMONT (13), lors de son étude sur les huiles de trempe, a pu obtenir une huile de caractéristiques thermocinétiques nouvelles qui permet de réaliser la loi de refroidissement désirée, c'est-à-dire, avec un palier de convection naturelle situé vers 400°C.

II.2 - ETUDE PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE DE LA COUCHE CARBONITRUREE

Jusqu'à présent nous nous sommes limité à la microscopie optique pour l'observation des structures obtenues au cours des différents traitements thermiques. Cette méthode est insuffisante dans le cas qui nous intéresse car les différentes structures obtenues sont très fines, en particulier en ce qui concerne la

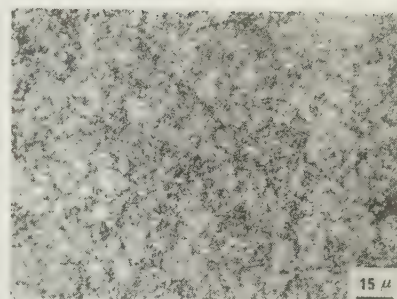
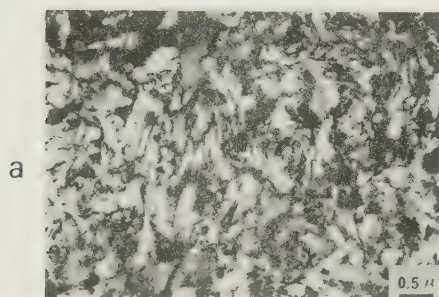
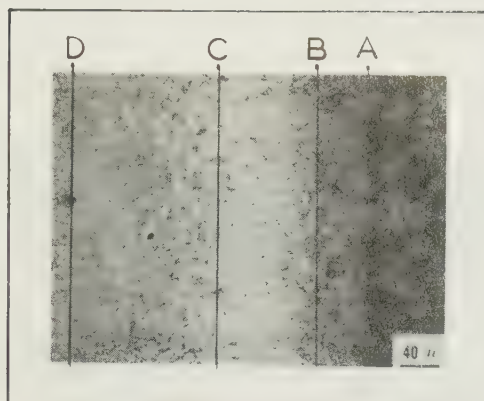
précipitation des carbonitrures. Par contre, la microscopie électronique par transmission sur lame mince, est particulièrement bien indiquée pour cette étude, malgré les difficultés rencontrées, d'une part lors de la préparation de lames minces de structures aussi fragiles que les structures martensitiques et, d'autre part, pour localiser en profondeur dans la pièce les lames minces ainsi prélevées.

Nous avons mené cette étude sur des échantillons en acier 30CD4 présentant une surface plane d'environ 4 cm^2 et de massivité équivalente à celle d'un cylindre de 30 mm de diamètre. Nous obtenons ainsi par trempe directe après carbonituration, un échantillon dont la structure de la couche carbonitrurée est identique à celle de la pièce mécanique étudiée en II.1.

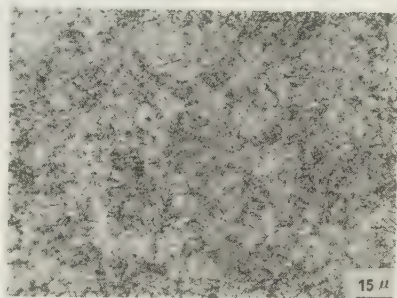
Sur la planche III, nous montrons les résultats obtenus. La micrographie optique encadrée représente une coupe transversale de la couche carbonitrurée où sont localisés les niveaux auxquels nous avons effectué les micrographies A, B, C et D. Ces micrographies sont obtenues par abrasions successives. La micrographie A est prise en surface et les micrographies B, C et D sont prises respectivement à 50, 150 et 300 μm de profondeur. En surface la structure est complètement bainitique, à 50 μm la proportion de bainite est encore importante, alors qu'à 150 μm on n'observe plus que de très rares zones de bainite sur un fond de martensite. A 300 μm de profondeur la structure est à nouveau bainitique.

Pour la microscopie électronique nous avons prélevé des lames minces à différentes profondeurs. La micrographie a de la planche III, obtenue à environ 30 μm de la surface, montre en détail la structure bainitique. Les carbonitrures sont fins et

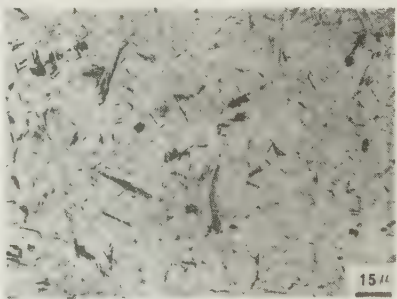
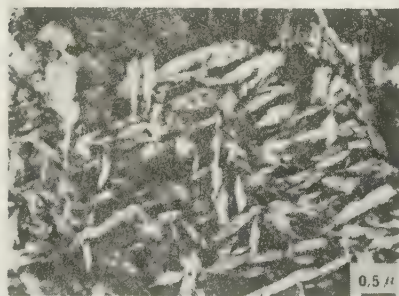
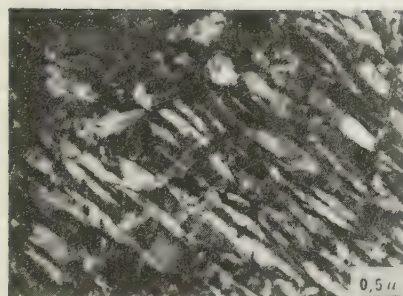
PLANCHE III



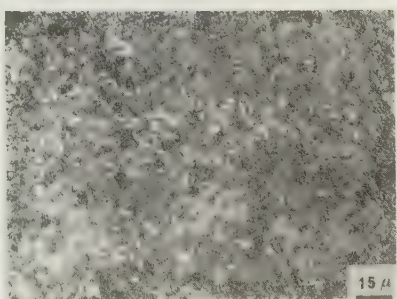
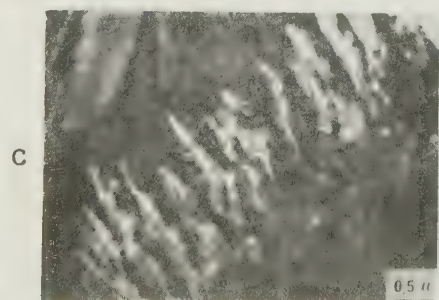
A



B



C

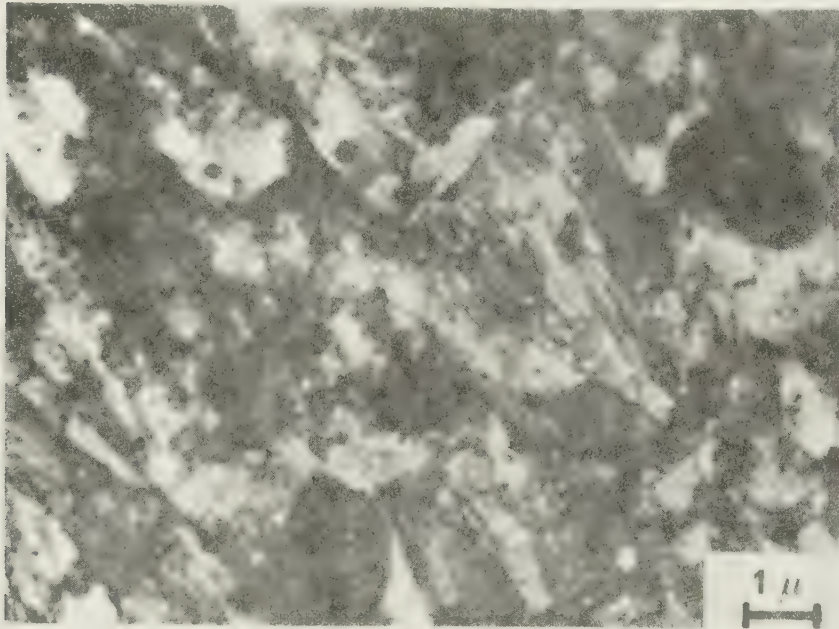


D

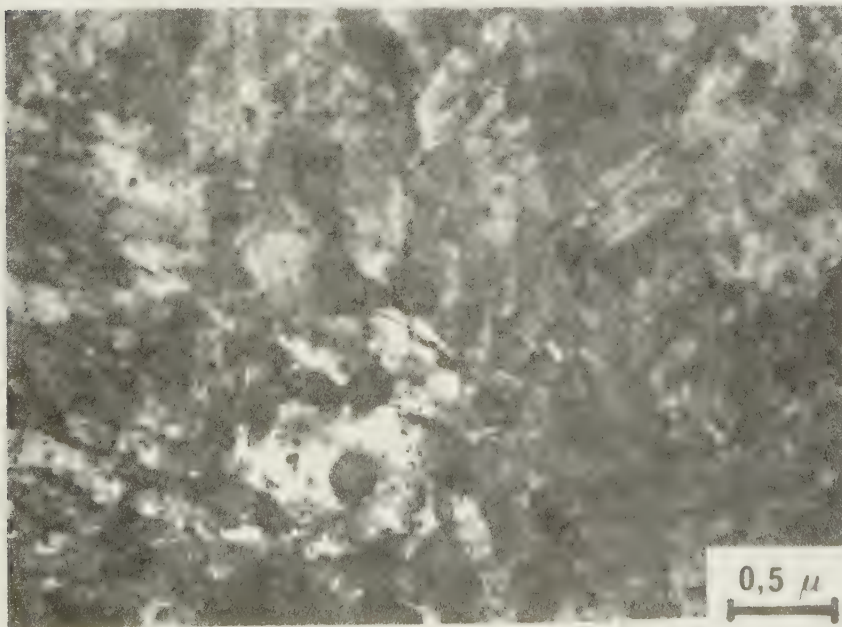
Micrographies optiques et électroniques de la
couche carbonitrurée de l'alliage 30CD4 .

PLANCHE IV

MICROGRAPHIES ELECTRONIQUES SUR LAME MINCE DE LA COUCHE
CARBONITRUREE DE LA PIECE MECANIQUE



- a) Trempe directe après carbonitruration . Structure martensitique avec précipités sphériques en noir.



- b) Austénitisation à 850°C pendant 5 minutes et trempe à l'eau. Structure martensitique avec quelques précipités sphériques en noir.

ont une forme mal définie. A côté de ces carbonitrides sensiblement lamellaires on observe quelques carbonitrides beaucoup plus gros et sensiblement sphériques.

Les micrographies b, obtenues à environ $100\text{ }\mu\text{m}$, mettent en évidence une structure martensitique, soit aciculaire, soit en lattes, avec cependant quelques carbonitrides dans les zones encore bainitiques. Par contre, les carbonitrides plus gros observés précédemment sur la micrographie a ont disparu. Vers $200\text{ }\mu\text{m}$ (micrographie c), on retrouve une structure bainitique. Elle est beaucoup plus grossière que la première (a).

Dans le cas d'une lame mince prélevée à $30\text{ }\mu\text{m}$ du bord, dans une zone de faible massivité de la pièce mécanique carbonitrurée et trempée, on trouve une structure entièrement martensitique, (planche IV, micrographie a), avec quelques précipités sphériques.

Nous avons également trempé des échantillons de façon à ce qu'ils ne présentent plus de zone bainitique en surface. Ils avaient été austénitisés à 850°C pendant 5 minutes et refroidis à l'eau pour éviter toute transformation avec diffusion. La micrographie b de la planche IV est prise à une profondeur d'environ $30\text{ }\mu\text{m}$: elle révèle une structure martensitique. On note sur ce fond martensitique quelques carbonitrides sphériques. Ces carbonitrides doivent être comparés à ceux que nous avons observés sur la micrographie a, planche III, en plus des carbonitrides bainitiques.

Ces résultats permettent de conclure que dans le cas de l'alliage 30CD4, il préexiste, dans l'austénite, des zones superficielles de la couche carbonitrurée, des précipités qui se re

trouvent suivant le refroidissement que subit l'échantillon, soit sur un fond de bainite, soit sur un fond de martensite. Malheureusement ces carbures sphériques diffractent très mal les électrons et nous n'avons pas pu les identifier par microdiffraction des électrons.

II.3 - REPARTITION DES ELEMENTS D'ALLIAGE DANS LA COUCHE CARBONITRUREE

Nous avons tenté de déterminer à la microsonde les variations éventuelles de la teneur en chrome et en manganèse en solution dans la matrice, ainsi que les teneurs en chrome et en manganèse des précipités mis en évidence sur la micrographie b de la planche IV.

Des dosages ponctuels ainsi que des balayages effectués à différentes profondeurs dans la couche carbonitrurée ne permettent pas de mettre en évidence un gradient de concentration en chrome et en manganèse entre le bord et le coeur de la couche.

En revanche, nous avons pu relever des différences sensibles en ce qui concerne les précipités. L'échantillon utilisé est austénitisé à 800°C pendant 5 minutes, puis trempé à l'eau. Nous avons comparé les teneurs dans la matrice et dans les précipités.

- Pour le chrome, nous avons obtenu sur les précipités à 20 μ m de la surface, un nombre de coups

environ six fois plus grand que sur la matrice.
A 60 μ m du bord, le nombre de coups sur les précipités est environ le double de celui de la matrice. La faible taille des précipités ne permet pas une analyse quantitative.

- Pour le manganèse nous n'avons pas relevé de variations appréciables.
- En ce qui concerne le carbone et l'azote, la faible sensibilité de la microsonde vis-à-vis de ces éléments, ne permet pas l'analyse pour des précipités aussi fins.

Des dosages par analyse spectrographique superficielle ont été effectués au Laboratoire Peugeot de Mulhouse. On procède par abrasions mécaniques successives de couches d'épaisseur contrôlée, de manière à déterminer le profil de la teneur en éléments d'alliage en fonction de la distance à la surface carbonitrurée. Le tableau suivant donne les résultats de cette étude :

ELEMENT	bord à $\simeq$ 0,002 mm	à 0,1 mm du bord
Cr	$\simeq$ 1,18 %	$\simeq$ 1,09 %
Mn	$\simeq$ 0,79 %	$\simeq$ 0,70 %
Mo	$\simeq$ 0,27 %	$\simeq$ 0,25 %
Si	$\simeq$ 0,44 %	$\simeq$ 0,40 %

TABLEAU N°2 : DOSAGES DE LA COUCHE CARBONITRUREE
A DIFFERENTES PROFONDEURS

Cette méthode met en évidence un enrichissement net en ces éléments de la zone superficielle de la couche carbonitrurée. Cet enrichissement n'est pas mis en évidence dans les couches cémentées.

Le moteur de cette migration vers la surface peut être la formation, dans la couche superficielle, de carbonitrures stables enrichis en ces éléments. Il en résulte un effet de diffusion de ces éléments de l'intérieur vers le bord de la couche carbonitrurée.

CHAPITRE III

ETUDE DE L'INFLUENCE DES ELEMENTS D'ALLIAGE SUR LES TRANSFORMATIONS D'ACIERS CARBONITRURES DE SYNTHESE

Pour séparer les influences respectives des différents éléments d'alliage de l'acier 30CD4 utilisé en carbonitruration, nous avons été amené à préparer, par fusion et coulée sous vide, des aciers ne contenant qu'un seul élément d'alliage.

Nous avons choisi le chrome à différentes teneurs, le molybdène, le manganèse, le silicium et le nickel. Bien qu'absent dans l'acier 30CD4, ce dernier métal est intéressant parce qu'il ne forme pas de carbonitrides. Nous avons également préparé un alliage fer-carbone sans élément d'alliage.

Le tableau suivant donne la numérotation et la composition des alliages préparés, ainsi que la teneur en carbone et en azote dans le premier dixième de millimètre de la couche carbonitrurée.

ALLIAGE	ACIER DE BASE		TENEUR DANS LE PREMIER DIXIEME DE mm (après carbonitruration)		
N°	ELEMENT D'ALLIAGE %en poids	CARBONE %en poids	AZOTE %en poids	CARBONE %en poids	C + N %en poids
1	----	0,02	0,21	0,56	0,77
2	0,98 Cr	0,28	0,15	0,64	0,79
3	0,62 Mo	0,12	0,29	0,63	0,92
4	0,98 Mn	0,24	0,18	0,68	0,86
5	2,47 Si	0,31	0,18	0,70	0,88
6	3,08 Ni	0,09	0,26	0,60	0,86
7	2,70 Cr	0,06	0,32	0,44	0,76
8	5,18 Cr	0,14	0,09	0,27	0,36

TABLEAU N° 3

La teneur en élément d'alliage des aciers 2, 3, 4, 5, et 6 a été choisie de manière à obtenir des facteurs multiplicatifs de trempabilité voisins, que nous donnons dans le tableau suivant, d'après les valeurs de M.A.GROSSMANN (14)

ALLIAGE	TENEUR EN ELEMENT D'ALLIAGE	FACTEUR MULTIPLICATIF DE TREMPABILITE
N°	% en poids	
2	0,98 Cr	3,2
3	0,62 Mo	2,8
4	0,98 Mn	4,4
5	2,47 Si	2,8
6	3,08 Ni	2,8

TABLEAU N°4 : FACTEUR MULTIPLICATIF DE TREMPABILITE POUR
LES DIFFERENTS ALLIAGES

Les teneurs en carbone des aciers élaborés sont assez disparates, du fait du mode de préparation de l'alliage (départ du carbone au cours de la fusion). Cependant, après carbonitruration, les teneurs en carbone et en azote dans la couche sont voisines pour les aciers référé
nés 1, 2, 3, 4, 5 et 6 qui sont faiblement alliés.

La carbonitruration a été faite dans les conditions de série sur des plaquettes de 5 mm d'épaisseur et de 4 cm² de surface de base. Ce sont les deux faces rectifiées de ces plaquettes qui sont carbonitrurées.

La figure 12 donne les courbes de pénétration du carbone et de l'azote pour les huit échantillons. (Analyse du laboratoire Peugeot de Mulhouse). On remar-

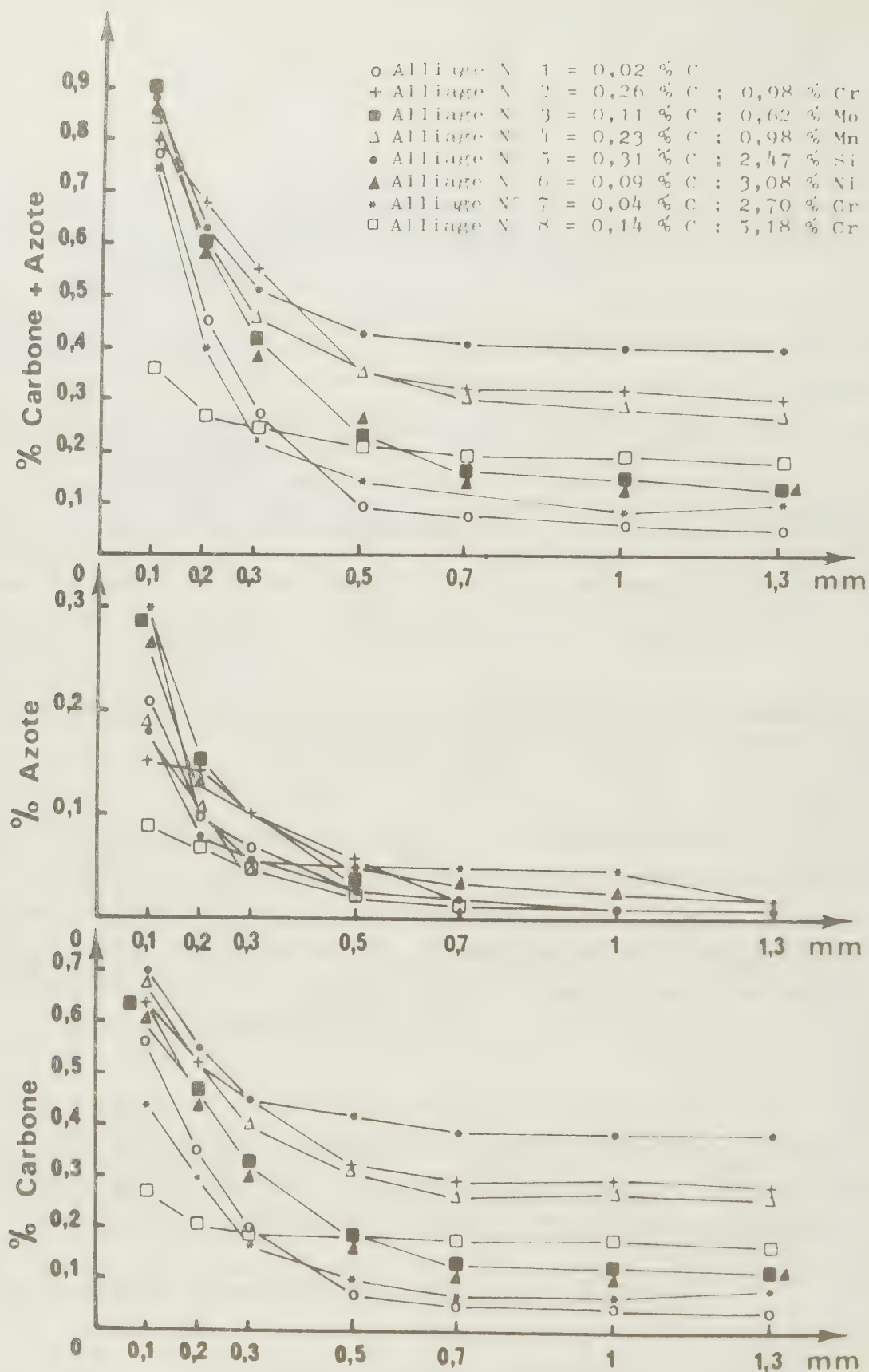


FIGURE N° 12 : Courbes de pénétration du carbone et de l'azote pour les huit alliages carbonitrurés .

que bien que les teneurs en carbone et en azote sont analogues dans les 0,3 mm qui jouxtent la surface pour les aciers 1,2 3, 4, 5 et 6 . En effet, la teneur en carbone et en azote à un dixième de millimètre du bord pour ces six alliages est com prise entre :

$$\begin{aligned} 0,56 &< \% C \quad < 0,70 \\ 0,15 &< \% N \quad < 0,32 \\ 0,75 &< \% C + \% N \quad < 0,92 \end{aligned}$$

Par contre, pour les alliages 7 et 8, à 2,7 et 5,18% de chrome, l'analyse chimique montre que la pénétration en carbone et en azote est fortement ralentie. Ainsi le tableau 5 indique l'influence du chrome sur les teneurs en carbone et en azote. Il faut cependant tenir compte d'une certaine impré-

ALLIAGE N°	TENEUR EN CHROME DE L'ALLIAGE % en poids	TENEUR DANS LE PREMIER DIXIEME DE mm.(après carbonituration) % en poids		
		CARBONE	AZOTE	C + N
2	0,98	0,64	0,15	0,80
7	2,70	0,44	0,31	0,75
8	5,18	0,27	0,09	0,36

TABLEAU N°5 : PENETRATION EN CARBONE ET EN AZOTE EN FONCTION
DE LA TENEUR EN CHROME DE L'ALLIAGE

cision de l'analyse chimique venant de ce que la dissolution ou la combustion du métal peut être influencée par le fait qu'il peut s'agir d'une solution solide ou d'un composé.

III.1 - INFLUENCE DES DIVERS TRAITEMENTS THERMIQUES SUR LES TRANSFORMATIONS DES COUCHES CARBONITRUREES DE CES ALLIAGES

Nous avons prélevé, sur les huit aciers préparés et carbonitrurés, des échantillons auxquels nous avons appliqué, après austénitisation à 850°C pendant 5 minutes, quatre types de refroidissements. Nous allons tout d'abord exposer les résultats obtenus tant par mesure de la microdureté que par microscopie optique, ce qui nous permettra d'obtenir des informations sur l'influence respective de chaque élément d'alliage sur la trempabilité des couches carbonitrurées. Ensuite, nous tenterons d'expliquer ces influences par étude au microscope électronique des lames minces prélevées sur les huit alliages.

III.1.1 - Définition des traitements thermiques utilisés

Les différents traitements appliqués sont les suivants :

- A - Echantillon (5 mm d'épaisseur) n'ayant subi que le traitement industriel de carbonitruration, suivi d'une trempe à l'huile.

- B - Austénitisation à 850°C sous argon pendant 5 minutes, puis trempe à l'eau.
- C - Austénitisation à 850°C sous argon pendant 5 minutes, puis refroidissement à l'air agité.
- D - Austénitisation à 850°C sous argon pendant 5 minutes, puis refroidissement à l'air calme.

La figure 13 montre les courbes représentatives de ces quatre refroidissements.

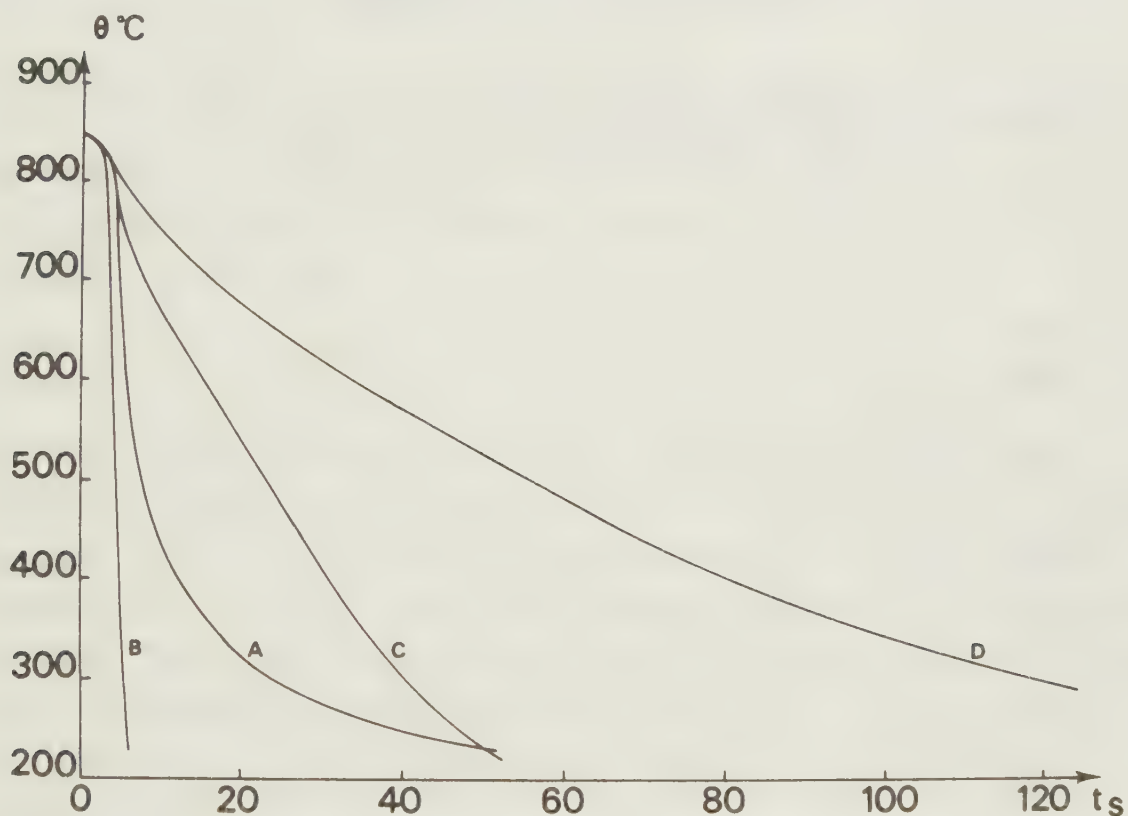


FIGURE N° 13 : Courbes représentatives des différents refroidissements subis par les plaquettes :

- A = Trempe directe à l'huile à 160°C après carbonitruration.
- B = Austénitisation à 850°C pendant 5 minutes et trempe à l'eau.
- C = Austénitisation à 850°C pendant 5 minutes et refroidissement à l'air agité.
- D = Austénitisation à 850°C pendant 5 minutes et refroidissement à l'air calme.

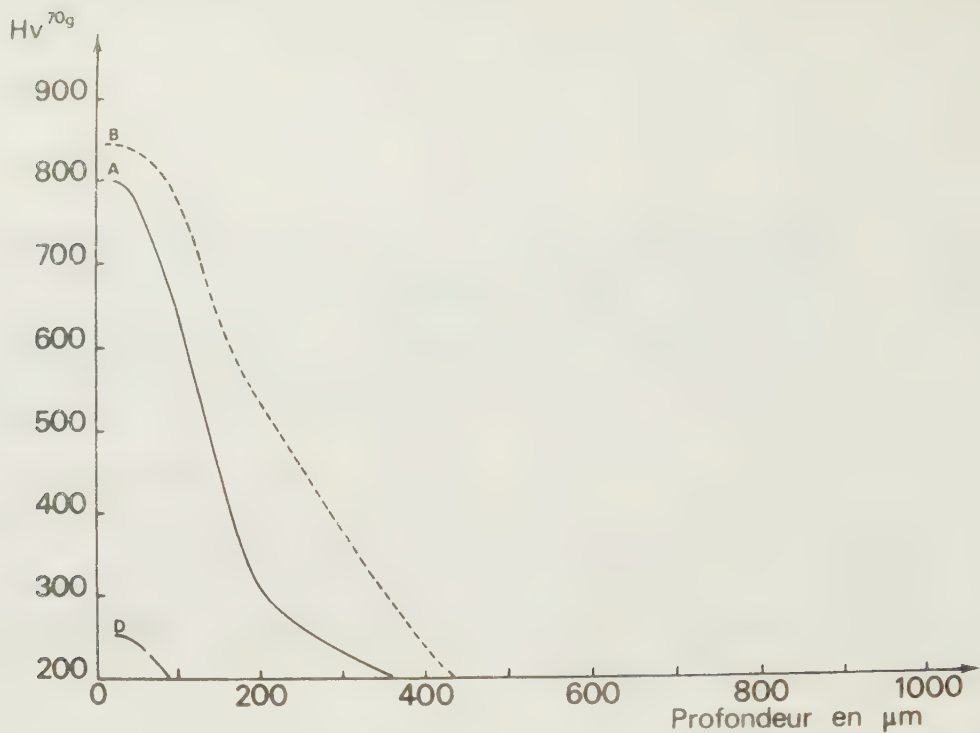


FIGURE N° 14 a : Courbes de microdureté de l'alliage Fe-C ,
après différents refroidissements .

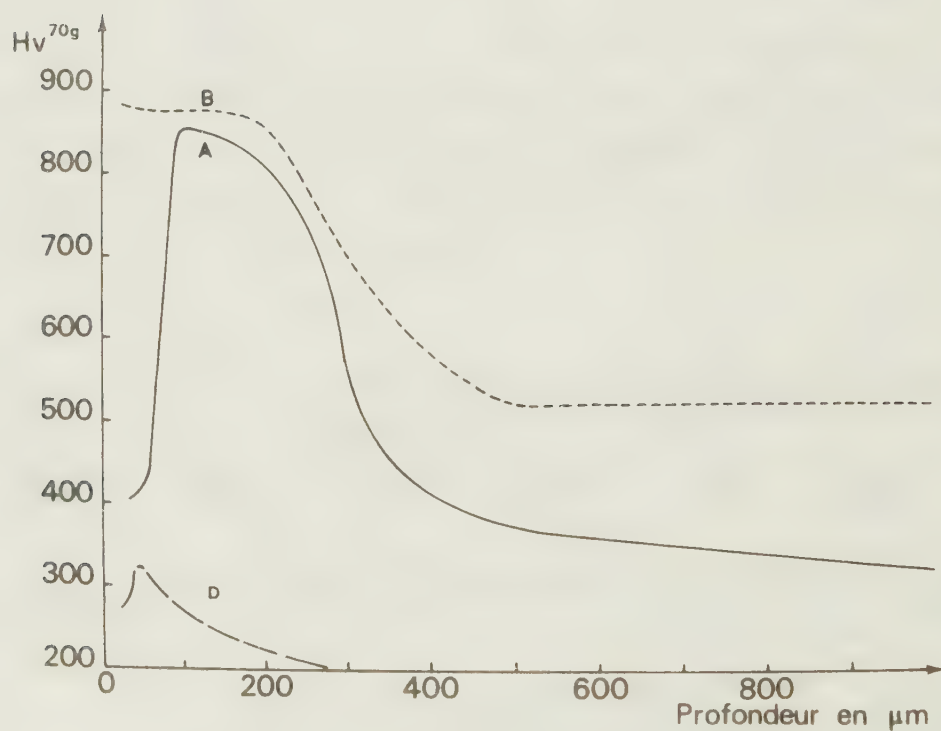


FIGURE N° 14 b : Courbes de microdureté de l'alliage à 0,98 % de Cr ,
après différents refroidissements .

En vitesse de refroidissement croissante, le classement est le suivant : $D < C < A < B$.

De cette manière nous pouvons déterminer de façon précise l'influence des divers éléments d'alliage sur les cinétiques de transformation des couches carbonitrurées.

III.1.2 - Microdureté des couches carbonitrurées des aciers synthétiques

Nous avons tracé les courbes de variation de la microdureté en fonction de la profondeur dans la couche carbonitrurée pour les différents aciers et les différents traitements thermiques.

-Acier au carbone (alliage 1)

Nous avons porté sur la figure 14a la microdureté obtenue après les traitements A, B et D . Pour les traitements A et B , la couche carbonitrurée est parfaitement trempée en surface, avec une décroissance rapide de la dureté vers l'intérieur de l'échantillon. Celle-ci peut s'expliquer par le gradient en carbone très abrupt sur cet alliage , (figure 12). Le refroidissement lent D , ne permet pas la trempe, même en surface.

-Acier à 0,98 % de chrome (alliage 2)

Les résultats de la figure 14b montrent que le traitement A provoque l'apparition d'une chute de microdureté sur une zone d'environ 100 μm d'épaisseur. Par contre, entre 100

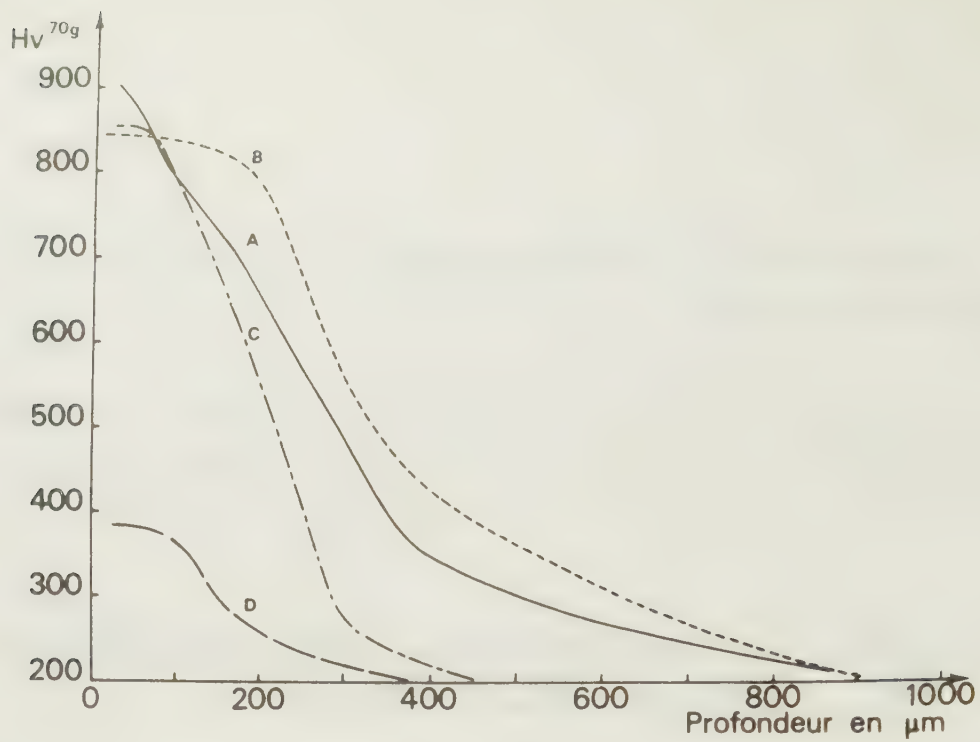


FIGURE N° 14 c : Courbes de microdureté de l'alliage à 0,62 % de Mo ,
après différents refroidissements .

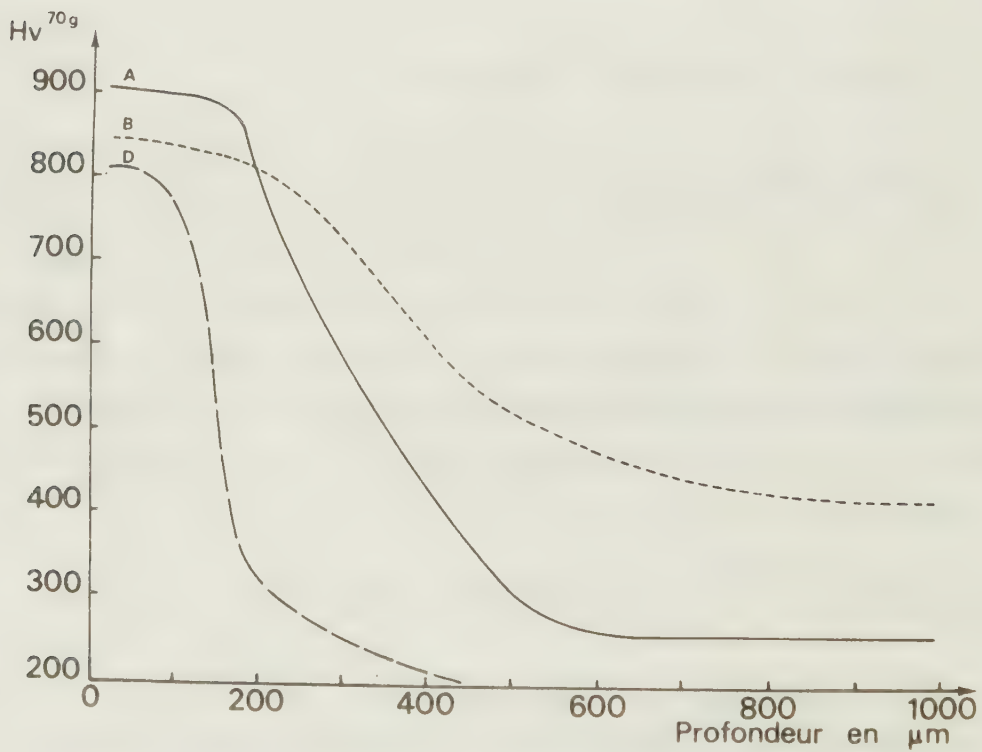


FIGURE N° 14 d : Courbes de microdureté de l'alliage à 0,98 % de Mn ,
après différents refroidissements .

et 250 μm de profondeur, la couche carbonitrurée est parfaitement trempée. Le refroidissement D ne provoque plus aucune zone trempée. Dans ce cas, on retrouve un comportement analogue à celui de l'acier 30CD4, c'est-à-dire, une trempabilité plus faible pour la zone superficielle de la couche carbonitrurée que pour les zones plus profondes.

- Acier à 0,62 % de molybdène (alliage 3)

Sur la figure 14c nous remarquons que les traitements A, B et C provoquent tous les trois une dureté élevée (800 à 900 Hv) dans la zone superficielle des couches carbonitrurées. Le traitement D provoque une structure perlito-bainitique en surface (380 Hv). Pour cet alliage, c'est toujours la zone superficielle qui est la plus dure.

- Acier à 0,98 % de manganèse (alliage 4)

Les traitements A et B (figure 14d) produisent une zone martensitique jusqu'au bord de l'échantillon. La courbe de microdureté qui correspond au traitement D n'est tracée vers le bord de l'échantillon qu'à titre indicatif. En effet, dans ce cas, les résultats des mesures de microdureté sont très dispersés (600 à 800 Hv). L'observation micrographique en III.1.3 permet d'expliquer cette dispersion.

- Acier à 2,47 % de silicium (alliage 5)

Pour les traitements A et B (figure 14e), on obtient une zone superficielle parfaitement trempée. Les refroidissements C et D ne sont pas suffisants pour obtenir une surface trempée, mais la dureté décroît toujours de la surface vers l'intérieur de l'échantillon.

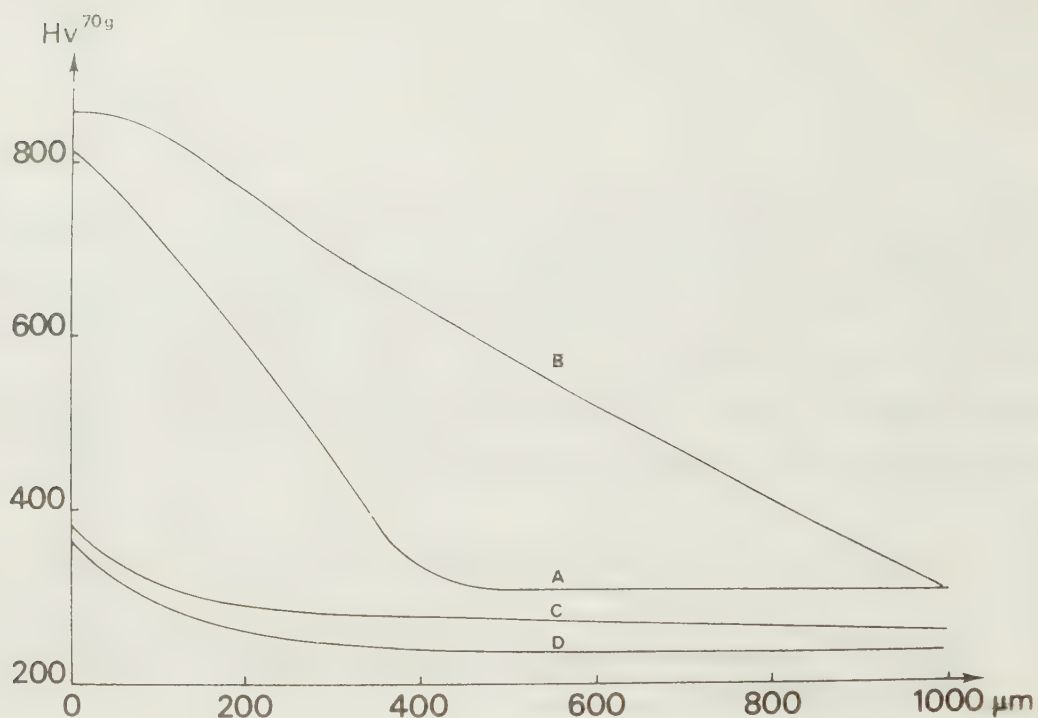


FIGURE N° 14 e : Courbes de microdureté de l'alliage à 2,47 % de Si ,
après différents refroidissements .

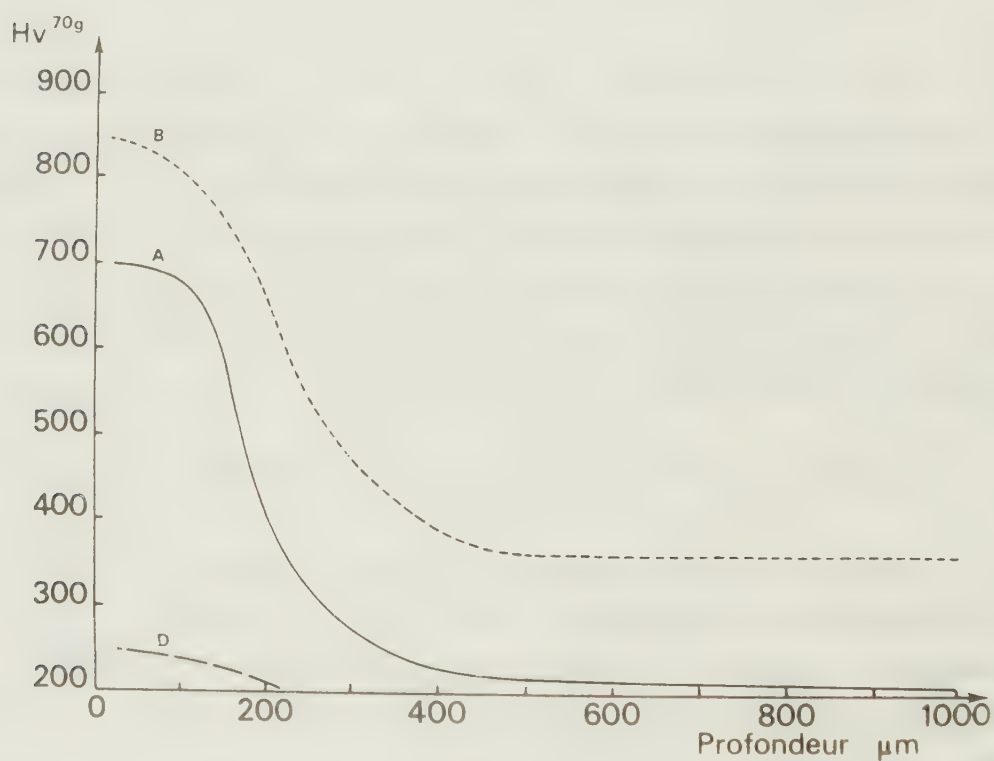


FIGURE N° 14 f : Courbes de microdureté de l'alliage à 3,08 % de Ni ,
après différents refroidissements .

- Acier à 3,08 % de nickel (alliage 6)

Les courbes de microdureté (figure 14f) montrent qu'également pour cet alliage il n'y a aucune chute superficielle de la microdureté. Le traitement A ne permet pas d'éviter une transformation bainitique partielle (microdureté 700 Hv). Le traitement B par contre, ne provoque que la transformation martensitique (microdureté 840 Hv) .

- Acier à 2,7 % de chrome (alliage 7)

Le traitement A (figure 14g) ne provoque pas de chute superficielle de microdureté. Par contre, les traitements C et D conduisent nettement à cette chute, bien que , dans ce cas, le centre de la couche ne soit plus martensitique

- Acier à 5,18 % de chrome (alliage 8)

La faible teneur en carbone et en azote de cet alliage et sa très forte teneur en chrome font qu'il est difficilement comparable aux précédents. Cependant nous n'avons pas observé de chute de la dureté superficielle, (figure 14h) .

Le tableau 6 résume les différentes valeurs de la microdureté obtenue sur les alliages synthétiques que nous venons d'étudier. On remarque que seuls les alliages qui contiennent du chrome sont affectés par une chute de la microdureté superficielle. Cette chute commence à se manifester pour un refroidissement d'autant plus rapide que la trempabilité intrinsèque de l'alliage est plus faible.

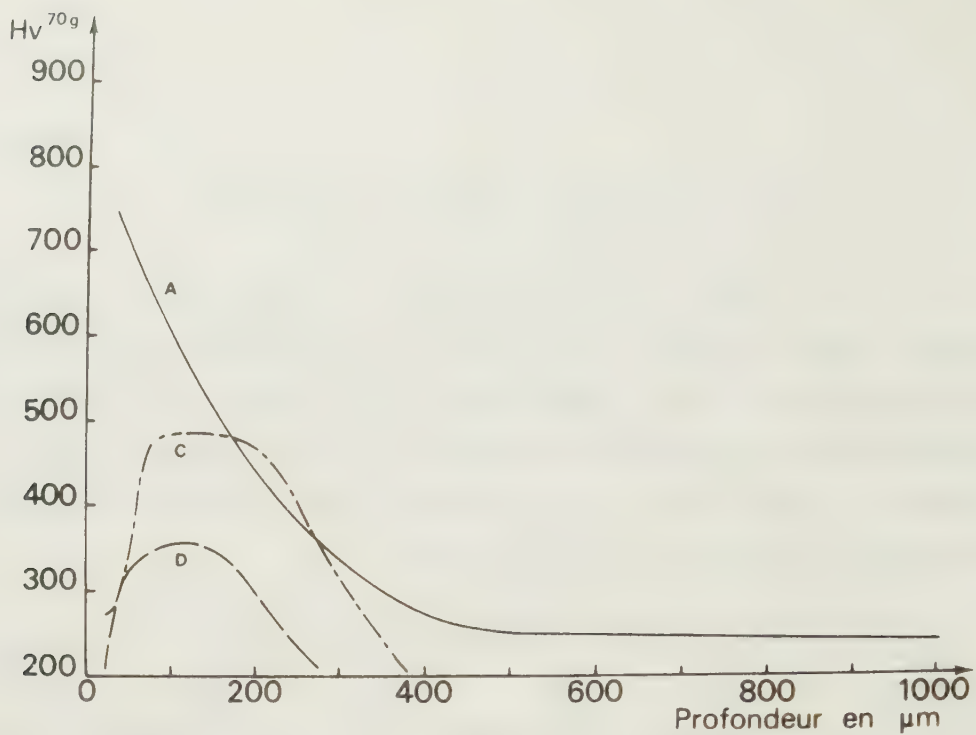


FIGURE N° 14 g : Courbes de microdureté de l'alliage à 2,7 % de Cr , après différents refroidissements .

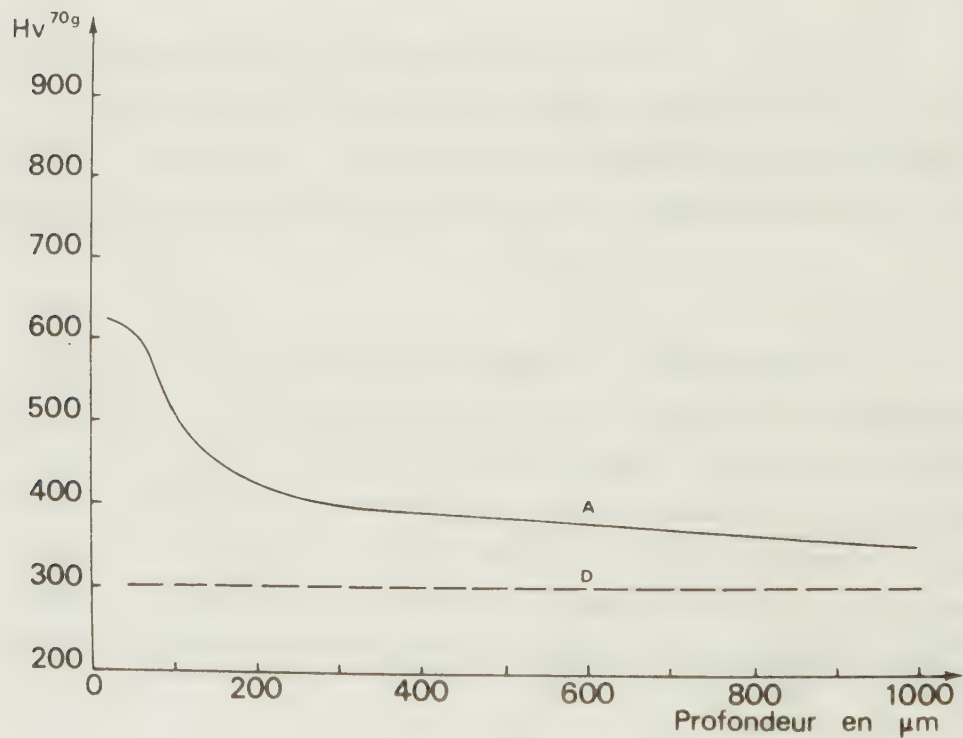


FIGURE N° 14 h : Courbes de microdureté de l'alliage à 5,18 % de Cr , après différents refroidissements .

ECHANTILLON	TRAITEMENT A		TRAITEMENT B		TRAITEMENT C		TRAITEMENT D	
	SURFACE	MAXIMUM	SURFACE	MAXIMUM	SURFACE	MAXIMUM	SURFACE	MAXIMUM
N° 1 (Fe-C)	800		850				250	
N° 2 (0,98% Cr)	400	850	880				260	320
N° 3 (0,62% Mo)	900		840		850		390	
N° 4 (0,98% Mn)	900		840				600 à 800	
N° 5 (2,47% Si)	800		850		370		350	
N° 6 (3,08% Ni)	700		830				250	
N° 7 (2,70% Cr)	800				280	490	210	350

TABLEAU N° 6

En effet, pour l'alliage à 0,98 % de chrome, elle se produit déjà avec le refroidissement A , c'est-à-dire, la trempe à l'huile, alors que pour l'alliage à 2,7 % de chrome elle ne se produit qu'à partir du traitement C , c'est-à-dire, la trempe à l'air agité. Ce qui est également remarquable , c'est que la zone superficielle de l'alliage à 0,98 % de chrome trempe moins bien que celle de l'acier sans élément d'addition (microdureté 400 Hv 70g pour l'alliage à 0,98 % de chrome et 800 Hv 70g pour l'alliage Fe-C sans élément d'addition).

Deux éléments d'alliage semblent parfaitement adaptés pour améliorer la trempabilité des couches carbonitrurées : ce sont le molybdène et le manganèse. En effet, pour une addition de 0,98 % de manganèse, la dureté superficielle recherchée est obtenue jusqu'au traitement C (trempe à l'air agité), et, pour le molybdène, jusqu'au traitement D (trempe à l'air calme).

III.2 - STRUCTURE MICROGRAPHIQUE DES ACIERS DE SYNTHESE CARBONITRURES

Nous allons montrer ici (planche V) les structures observées en microscopie optique des échantillons trempés à l'huile directement après la carbonituration (traitement A).

- Alliage Fe-C

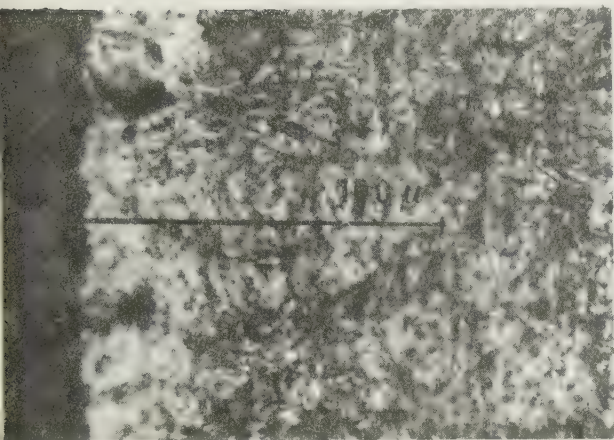
La micrographie 1 montre une structure martensitique sur une profondeur d'environ 30 μm (zone non attaquée), puis une structure bainitique. La faible profondeur de la couche martensitique explique bien la décroissance rapide de la courbe de microdureté (courbe A de la figure 14a).

- Alliage à 0,98 % de chrome

Sur la micrographie 2, on observe une zone fortement attaquée sur une profondeur d'environ 80 μm , qui correspond à une structure bainitique et permet d'interpréter la chute de microdureté montrée sur la courbe A de la figure 14b . Ensuite,

PLANCHE V

MICROGRAPHIES OPTIQUES DES DIFFERENTS ALLIAGES
SYNTHETIQUES . REACTIF: NITAL 4 % .



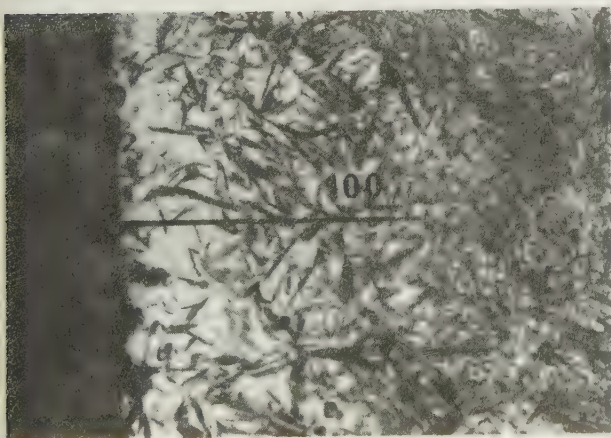
1 - Acier au carbone

Trempe directe après carbonituration. Structure martensitique en surface ($30\text{ }\mu\text{m}$), puis bainitique.



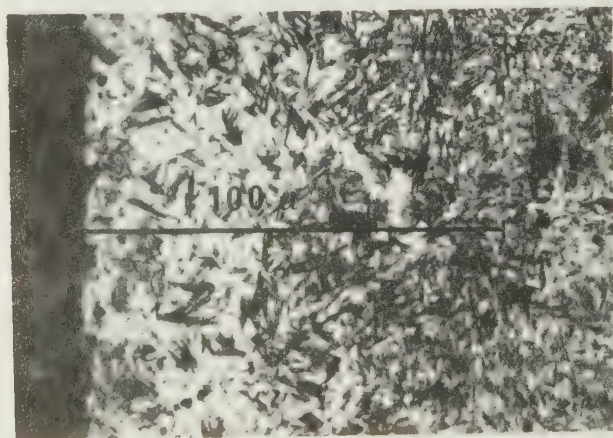
2 - Acier à 0,98 % Cr.

Trempe directe après carbonituration. Structure bainitique en surface ($80\text{ }\mu\text{m}$), suivie d'une structure martensitique avec début de transformation bainitique aux joints de grains.



3 - Acier à 0,62 % Mo.

Trempe directe après carbonituration. Structure martensitique en surface ($80\text{ }\mu\text{m}$), avec aiguilles de martensite auto-revenue, suivie d'une structure bainitique.

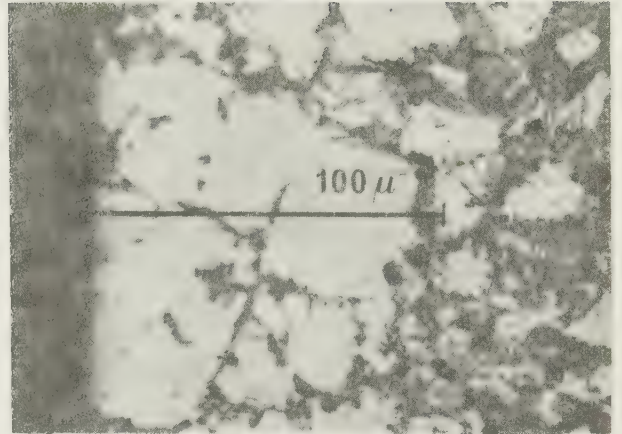


4 - Acier à 2,47 % Si.

Trempe directe après carbonituration. Structure martensitique en blanc, avec aiguilles de martensite auto-revenue et précipités en surface. A partir de $50\text{ }\mu\text{m}$ la structure devient bainitique.



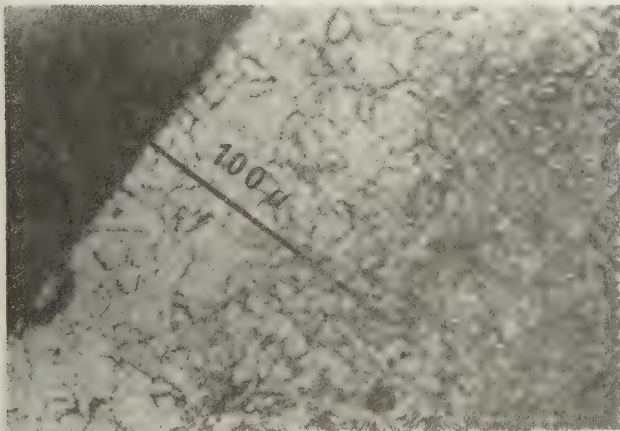
5 - Acier à 0,98 % Mn.



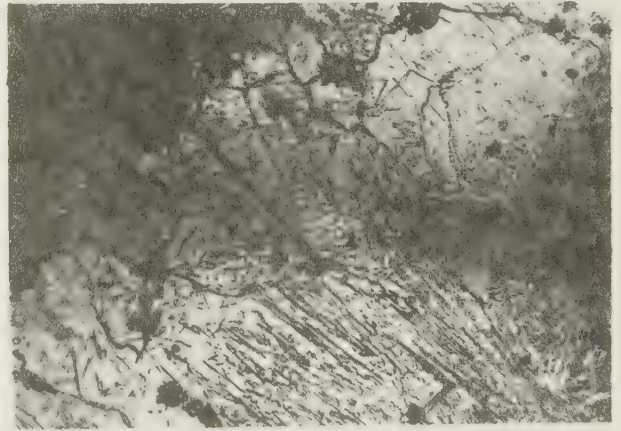
6 - Acier à 0,98 % Mn.

Trempe directe après carbonituration. Structure martensitique en surface ($80\text{ }\mu\text{m}$), suivie d'une zone de grandes aiguilles de martensite auto-revenue.

Austénitisé à 850°C pendant 5 minutes et refroidissement à l'air calme. En blanc, zones martensitiques et bainite (en noir) aux joints des grains.



7 - Acier à 3,08 % Ni.



8 - Acier à 2,7 % Cr.

Trempe directe après carbonituration. Structure martensitique en surface ($80\text{ }\mu\text{m}$), avec début de précipitation bainitique dans les anciens joints de grains austénitiques.

Trempe directe après carbonituration. Structure bainitique en surface ($20\text{ }\mu\text{m}$), suivie d'une couche martensitique jusqu'à $100\text{ }\mu\text{m}$, avec début de transformation bainitique dans les anciens joints de grains austénitiques.

la structure est martensitique. Les anciens joints de grains austénitiques sont marqués par un début de transformation bainitique.

- Alliage à 0,62 % de molybdène

Pour cet alliage, la structure est martensitique sur une profondeur d'environ 80 μm (micrographie 3). La martensite est grossière et a subi un auto-revenu lors de la trempe à l'huile chaude d'autant plus important que la température M_s est plus élevée, c'est-à-dire que la concentration en carbone est plus faible (lentilles de martensite d'aspect foncé). Ceci explique que la quantité de martensite revenue augmente de la surface vers le centre de l'échantillon. A partir de 80 μm , il y a apparition, puis progression de la transformation bainitique.

- Alliage à 2,47 % de silicium

La structure de cet alliage est assez confuse (micrographie 4). On observe sur une profondeur d'environ 50 μm quelques aiguilles de martensite et des zones blanches contenant une grande densité de précipités. (Nous étudierons la nature de ces précipités en microscopie électronique). Ensuite, la structure devient bainitique.

- Alliage à 0,98 % de manganèse

L'échantillon s'attaque très faiblement sur une profondeur d'environ 80 μm (micrographie 5), ce qui correspond à une zone martensitique non revenue, c'est-à-dire que

la température M_s dans cette zone est inférieure à 160°C qui est la température de maintien de l'huile de trempe. Dans les zones plus profondes, il y a apparition de grandes aiguilles de martensite revenue. Dans ce cas, nous n'observons pas de bainite avant $200\text{ }\mu\text{m}$ de profondeur, ce qui correspond bien à la courbe de microdureté A de la figure 14e .

Nous présentons également pour cet alliage la structure micrographique qui correspond à un refroidissement à l'air calme (traitement D). Sur la micrographie 6, on observe en blanc les zones martensitiques et la progression nette de la transformation bainitique à partir des anciens joints de grains austénitiques. Ceci explique la dispersion des mesures de microdureté que nous avons signalée en III.1.2 .

- Alliage à 3,08 % de nickel

Pour cet alliage, la structure est pratiquement martensitique sur une profondeur d'environ $80\text{ }\mu\text{m}$ (micrographie 7) . Cependant, on note dans cette zone un début de transformation bainitique sur les anciens joints de grains austénitiques . Ensuite, la structure devient bainitique, mais avec toujours un renforcement de la transformation sur les anciens joints de grains austénitiques.

- Alliage à 2,7 % de chrome

Dans ce cas, comme pour l'alliage à 0,98 % de chrome, on trouve une structure " anormale " (micrographie 8). La structure est bainitique sur une profondeur d'environ $20\text{ }\mu\text{m}$. Puis, jusqu'à $100\text{ }\mu\text{m}$, la structure est martensitique avec les joints de grains austénitiques marqués par un début de précipitation. Au-delà de $100\text{ }\mu\text{m}$ de profondeur, la micrographie montre la structure classique d'une bainite inférieure.

L'observation de la microstructure des échantillons au microscope optique, permet d'établir une bonne corrélation entre les aspects structuraux et l'allure des courbes de microdureté.

Nous allons maintenant montrer ces mêmes structures, observées au microscope électronique par transmission.

III.3 - ETUDE AU MICROSCOPE ELECTRONIQUE PAR TRANSMISSION DES ACIERS DE SYNTHESE CARBONITRURES

Les lames minces sont prélevées à environ 30 μm de la surface sur des échantillons ayant subi le traitement A (carbonituration suivie d'une trempe à l'huile chaude).

- Alliage Fe-C

La micrographie a de la planche VI montre la martensite obtenue dans le cas de l'alliage Fe-C. Cette martensite est peu maclée et on note la précipitation de carbure ϵ très fin due à l'auto-revenu durant la trempe à l'huile chaude. Il existe également de petites zones de bainite (micrographie b planche VI) avec des carbures bien nets.

- Alliage à 0,62 % de molybdène et alliage à 3,08 % de nickel

Ces deux alliages présentent des microstructures analogues. Dans les deux cas, nous avons observé une structure

re martensitique. La martensite est peu maclée dans le cas de l'alliage avec du molybdène (micrographie c planche VI). Par contre, pour l'alliage contenant du nickel (micrographie d planche VI), la martensite présente une forte densité de microcromacles. Nous n'avons observé dans ces deux cas ni bainite, ni précipités de carbonitrures non mis en solution dans l'austénite durant la carbonitruration.

- Alliage à 0,98 % de manganèse

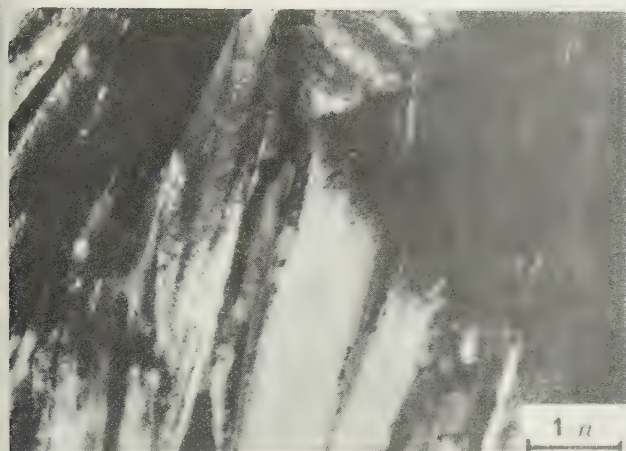
La micrographie a de la planche VII montre que la martensite formée au cours de la trempe de cet alliage est fortement maclée. Nous n'avons pas observé de bainite. Par contre, nous avons observé des précipités sur des anciens joints de grains de l'austénite (micrographie b planche VII) Ces précipités se présentent sous la forme de fines plaquettes de structure identique à la cémentite, comme le montre le cliché de microdiffraction des électrons de la figure c planche VII. La forme et la taille de ces particules, ainsi que l'absence de toute transformation bainitique, nous permettent d'avancer que ces carbures préexistent dans l'austénite avant la trempe. Cette précipitation peu intense est localisée aux joints de grains et bien que nous ayons identifié le précipité comme étant de la cémentite, nous ne pouvons donner la proportion éventuelle d'azote substituée au carbone, ni de manganèse substituée au fer.

- Alliage à 0,98 % , 2,70 % et 5,18 % de chrome

Nous montrons sur les micrographies a, b et c de la planche VIII, la microstructure obtenue pour les trois alliages contenant du chrome. Pour les alliages à 0,98 et 2,70 %

PLANCHE VI

MICROGRAPHIES ELECTRONIQUES PAR TRANSMISSION SUR LES ACIERS
SYNTHETIQUES CARBONITRURES ET TREMPES A L'HUILE CHAUDE



a : alliage Fe-C

Structure totalement martensitique .



b : alliage Fe-C

Plages de bainite entre deux zones martensitiques .



c : alliage à 0,62 % Mo

Lentilles de martensite revenue

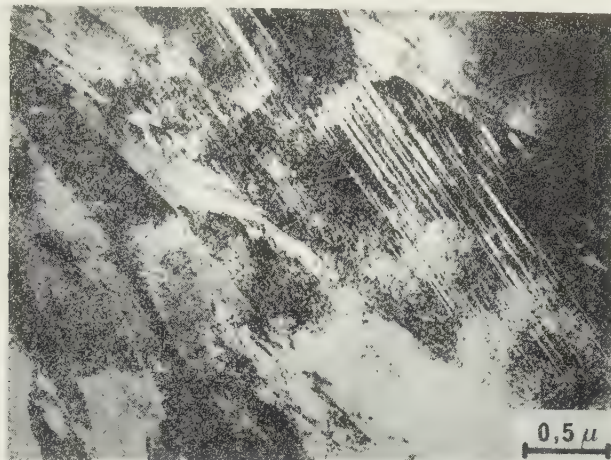


d : alliage à 3,08 % Ni

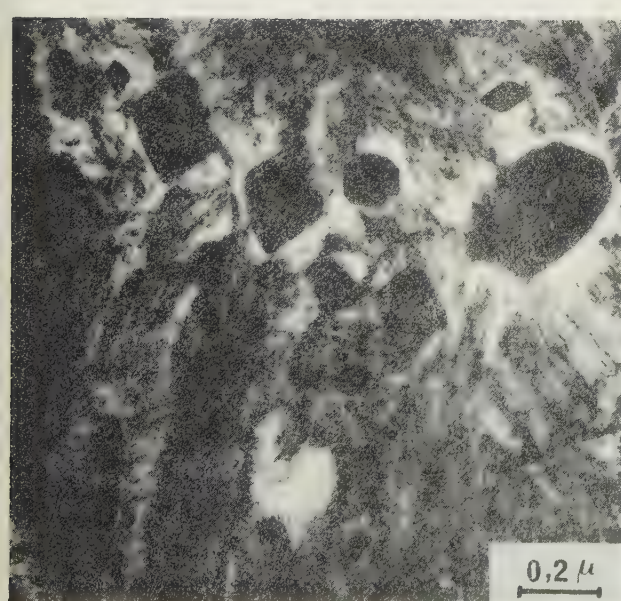
Structure martensitique . Forte densité de micromacles dans les lentilles de martensite .

PLANCHE VII

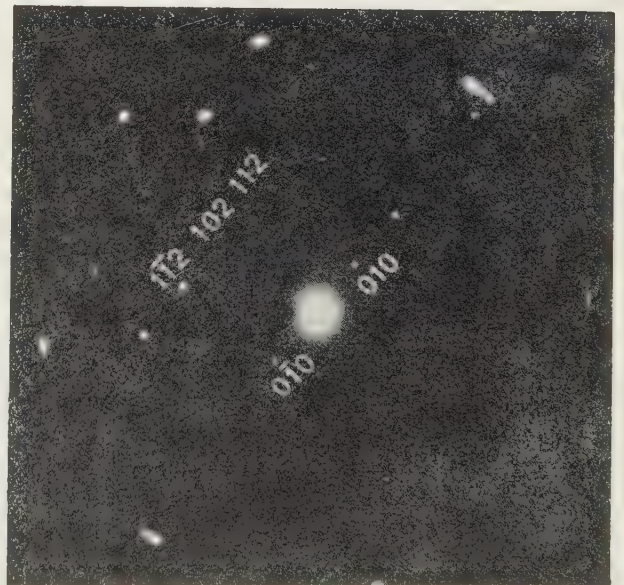
MICROGRAPHIES ELECTRONIQUES PAR TRANSMISSION ET MICRO-DIFFRACTION DES ELECTRONS SUR L'ACIER A 0,98 % DE MANGANESE TREMPE A L'HUILE CHAUDE APRES CARBONITRURATION



a : Structure martensitique avec une forte densité de micromacles .



b : précipités (en noir) alignés sur des anciens joints de grains de l'austénite.

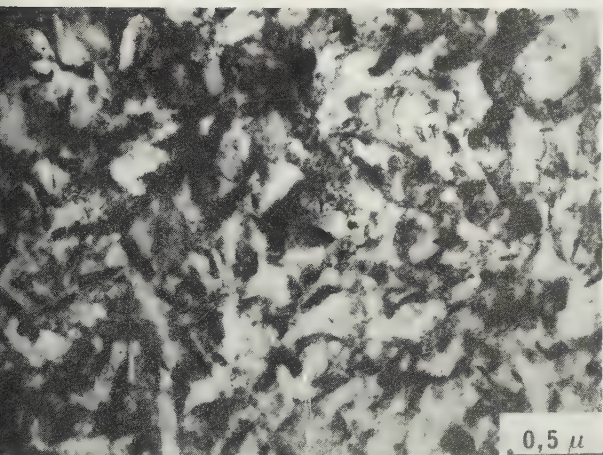


ZONE $[20\bar{1}]$

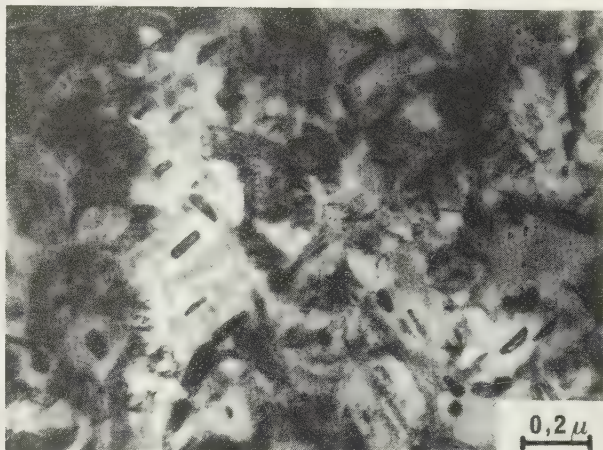
c : microdiffraction des électrons sur un précipité de cémentite de la micrographie b .

PLANCHE VIII

MICROGRAPHIES ELECTRONIQUES PAR TRANSMISSION SUR LES ALLIAGES
AU CHROME TREMPES A L'HUILE CHAUDE APRES CARBONITRURATION

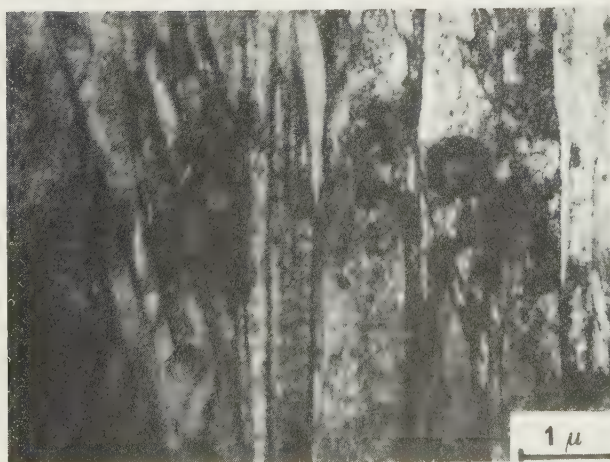


a : alliage à 0,98 % de Cr



b : alliage à 2,70 % de Cr

Structure bainitique. Les carboni-
trures apparaissent en foncé .



c : alliage à 5,18 % de Cr

Martensite en latte .

de chrome, les micrographies montrent une structure bainitique avec des carbonitrures bien nets. Les carbonitrures sont plus denses dans le cas de l'alliage à 0,98 % de chrome car, d'une part, c'est pour cet alliage que la teneur en carbone est la plus élevée et, d'autre part, c'est également cet alliage qui présente la trempabilité la plus faible. Nous avons pu extraire les carbonitrures de la bainite ainsi formée. La diffraction de rayons X a montré que ces carbonitrures sont du type cémentite avec cependant de légères variations de paramètre par rapport à la cémentite Fe_3C . Ces modifications de paramètre doivent être rattachées à la présence d'azote. En effet, Prenosil (4) a montré par une analyse chimique sur des carbures extraits d'un acier carbonitruré et ayant subi une transformation perlitique à 650°C, que la cémentite contient de l'azote. Le tableau ci-dessous donne ces résultats.

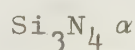
TENEUR EN CARBONE ET EN AZOTE DE L'ALLIAGE		TENEUR EN CARBONE ET EN AZOTE DE LA CEMENTITE			
CARBONE % en poids	AZOTE % en poids	CARBONE % en poids	AZOTE % en poids	CARBONE at. %	AZOTE at. %
0,88	0,20	6,42	0,66	23,9	2,10

TABLEAU N° 7

L'alliage à 5,18 % de chrome (micrographie c planche VIII) est martensitique. La martensite est en lattes du fait de la faible teneur en carbone et en azote.

- Alliage à 2,47% de silicium

Nous avons mis en évidence par microscopie optique (micrographie 4 planche V) la présence d'une fine précipitation dans la zone martensitique superficielle. La micrographie a de la planche IX montre que cette précipitation est bien mise en évidence par la microscopie électronique. Sur un fond martensitique , nous observons deux types de particules : de petits bâtonnets et des lamelles sensiblement équiaxes. Nous avons pu extraire ces particules par dissolution de la matrice martensitique. Le cliché de diffraction des rayons X obtenu sur la poudre blanchâtre ainsi extraite est donné sur la planche IX d . Le cliché est attribué sans ambiguïté à un mélange de nitrures de silicium $\text{Si}_3\text{N}_4\alpha$ et $\text{Si}_3\text{N}_4\beta$. Les structures cristallines de ces nitrures sont les suivantes (15) (16) :

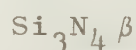


Hexagonal

$$a = 7,748 \text{ \AA}$$

$$c = 5,617 \text{ \AA}$$

Groupe d'espace $P3_1c$



Hexagonal

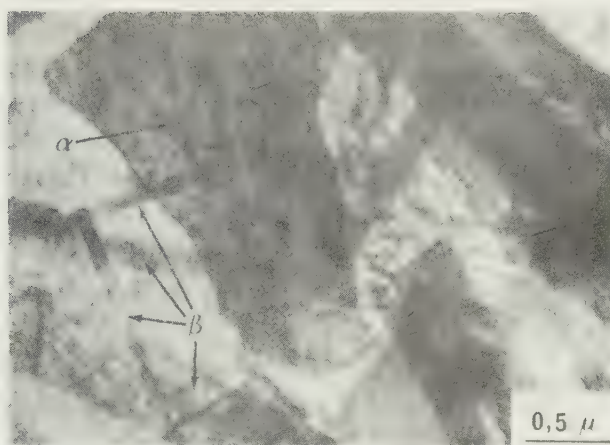
$$a = 7,608 \text{ \AA}$$

$$c = 2,911 \text{ \AA}$$

Groupe d'espace $P6_3/m$

La précipitation de ce nitrure en phase ferritique a été étudiée séparément par Wild (17) et Jack (18). D'après l'un et l'autre de ces auteurs , le facteur important pour la formation de l'un ou l'autre type de nitrure, est la teneur en oxygène de l'acier. Le nitrure α se formerait avec un potentiel d'oxygène élevé et aurait la formule $\text{Si}_{11,5}\text{N}_{15}\text{O}_{0,5}$ et le

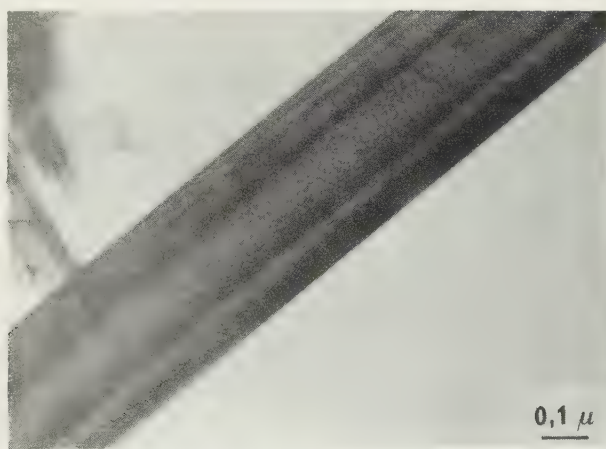
PLANCHE IX



a : morphologie des particules de nitrures de silicium α et β

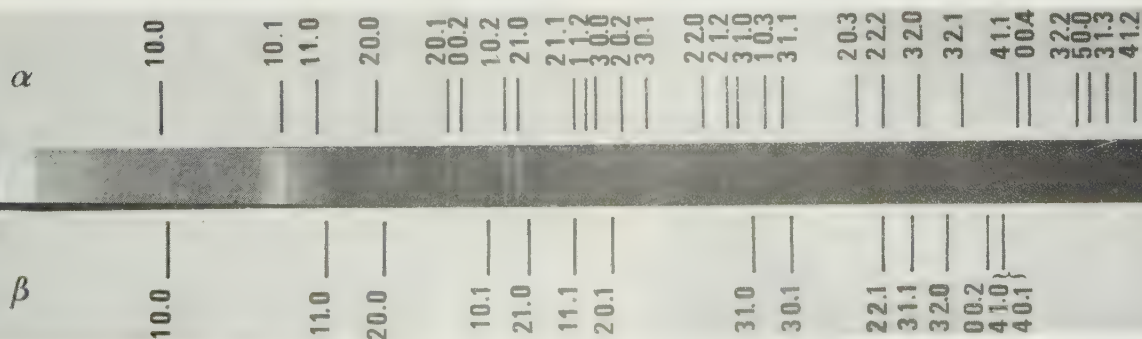


b : nitrure Si_3N_4 α



c : nitrure Si_3N_4 β

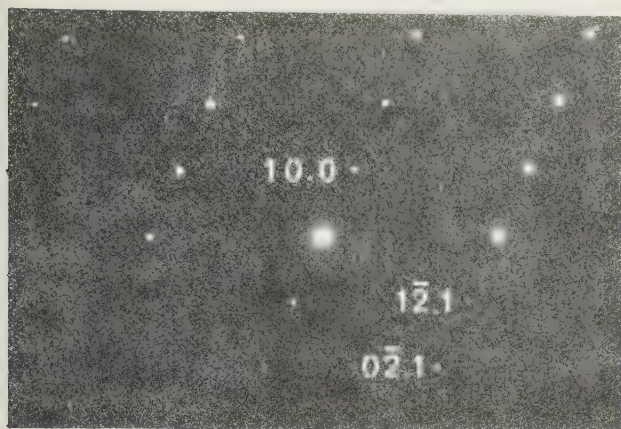
Micrographies électroniques par transmission sur l'alliage à 2,47 % de silicium trempé .



d : cliché de diffraction des rayons X des nitrures extraits de l'alliage à 2,47 % de silicium trempé .

PLANCHE X

CLICHES DE MICRODIFFRACTION DES ELECTRONS SUR LAME MINCE
 ROTATION D'UN CRISTAL DE NITRURE $\text{Si}_3\text{N}_4 \alpha$ AUTOUR DE L'AXE $[10.0]$



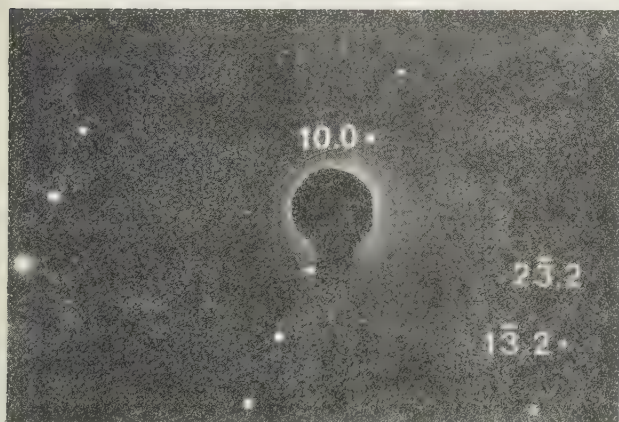
a - Zone $[0\bar{1}.2]$

Angles de rotation mesurés :

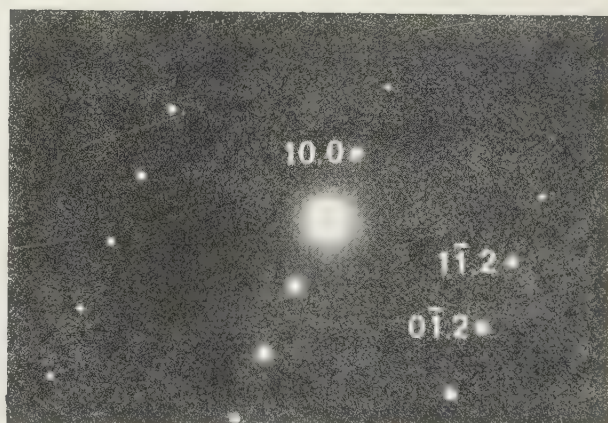
a : 0°

b : -7° d : -34°

c : -18° e : -40°



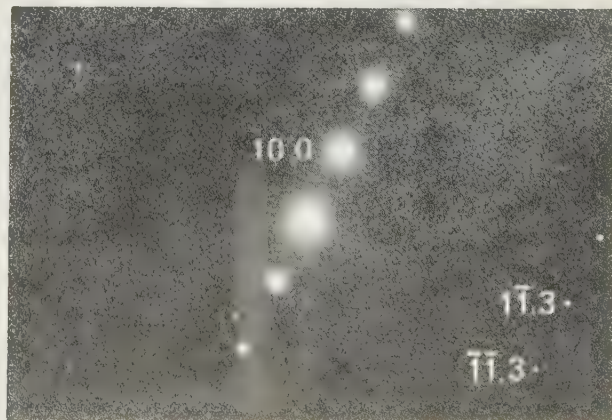
b - Zone $[0\bar{2}.3]$



d - Zone $[0\bar{2}.1]$

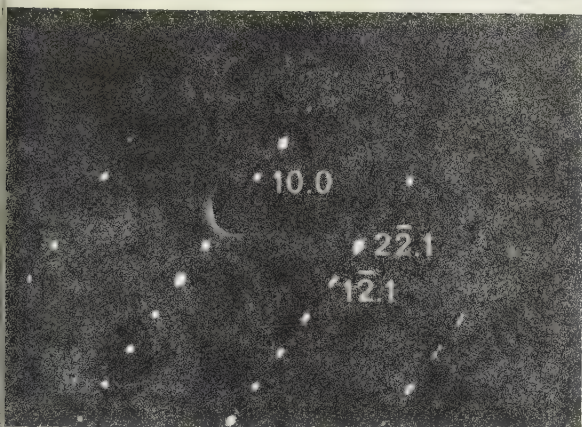


c - Zone $[0\bar{1}.1]$

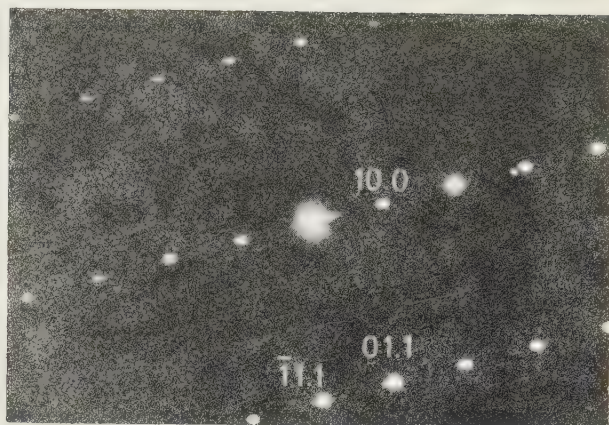


e - Zone $[0\bar{3}.1]$

PLANCHE XI

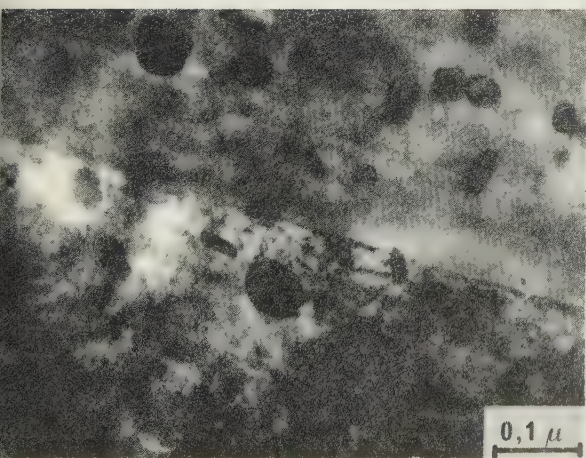


a - Zone $[0\bar{1}.2]$

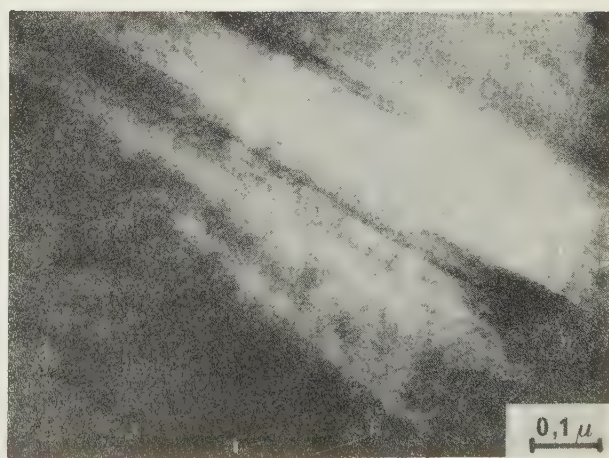


b - Zone $[0\bar{1}.1]$

Clichés de microdiffraction des électrons sur des cristaux de nitrure $\text{Si}_3\text{N}_4 \beta$



c : austénitisation à 850°C et trempe à l'eau .



d : austénitisation à 1100°C et trempe à l'eau .

Micrographies électroniques sur lame mince de l'acier à 0,98 % de chrome .

nitru β avec un faible potentiel d'oxygène qui conduit à la formule Si_6N_8 . Cependant, on ne peut exclure les influences de la teneur de l'alliage en silicium et de la température de formation du nitru β . Nous n'avons pas trouvé dans la littérature de données relatives à la précipitation du nitru β de silicium en phase austénitique.

Par microdiffraction des électrons, nous avons pu déterminer que les plaquettes correspondent au nitru α de silicium et les bâtonnets au nitru β de silicium . Nous montrons sur la planche X les clichés de microdiffraction des électrons obtenus par rotation d'une plaquette de nitru β dans le microscope électronique. Les différents clichés correspondent tous aux coupes prévues par la structure α . De même les deux clichés de la planche XI obtenus sur des bâtonnets, correspondent à la structure β . Les micrographies b et c de la planche IX montrent à fort grossissement ces deux types de nitru α . Dans le cas des plaquettes de Si_3N_4 α on observe une forte densité de défauts de structure.

Les particules de nitru α présentent une distribution très dense sur une profondeur d'environ $50\text{ }\mu\text{m}$, puis se trouvent uniquement concentrées aux anciens joints de grains d'austénite. Ces nitru α ne se forment pas au cours du refroidissement, car nous les observons même dans le cas des échantillons trempés à l'eau, ce qui revient à dire que les nitru α de silicium se sont formés durant le traitement de carbonitruration.

III.4 - INTERPRETATION ET DISCUSSION DES RESULTATS

A partir des résultats que nous venons d'exposer, nous pouvons analyser l'action des différents éléments d'alliage sur le processus de carbonitruration et sur la trempe ultérieure.

Le molybdène et le nickel restent entièrement en solution dans l'austénite carbonitrurée. En effet, nous n'avons pas observé de précipités dans l'austénite. De ce fait, la trempabilité croît normalement avec la teneur en carbone et en azote.

Pour le manganèse, nous avons observé une légère précipitation de carbonitrides du type cémentite aux joints de grains de l'austénite. Cette précipitation reste faible et perturbe peu la trempabilité qui décroît normalement de la surface vers le coeur des pièces.

Nous avons montré que le chrome favorise la précipitation de carbonitrides dans l'austénite pendant la carbonitruration. Par microanalyse à la sonde de Castaing, nous avons observé que ces précipités, souvent intergranulaires, sont riches en chrome mais également en carbone et en azote. Malheureusement, leur trop faibles dimensions ne permettent pas une analyse quantitative. La chute de trempabilité superficielle observée dans ce cas peut donc s'expliquer par le fait qu'une forte proportion du chrome de l'alliage est combinée à l'état de carbonitrides et, par conséquent, ne contribue plus à la trempabilité de l'alliage.

De plus, les précipités fins et dispersés constituent des sites de germination pour les transformations perlitiques et bainitiques, ce qui tend encore à diminuer la trempabilité.

La preuve expérimentale de ce processus peut être apportée de la manière suivante : par austénitisation à température élevée il est possible de remettre ces carbonitrures en solution. Nous avons utilisé, pour cette expérience, l'alliage à 0,98 % de chrome. La micrographie c de la planche XI, montre qu'après austénitisation à 850°C suivie d'une trempe à l'eau, la martensite contient de fins précipités. Après austénitisation à 1100°C et également trempe à l'eau (micrographie d de la planche XI), on ne retrouve plus ces précipités dans la martensite. Dans le cas de l'austénitisation à température élevée, le chrome est remis en solution et la trempabilité doit redevenir " normale". C'est ce qu'a observé MIGNOT (11)(12) qui, par tracé de courbes TRC a pu montrer que, pour une température d'austénitisation de 1000°C, l'anomalie de trempabilité superficielle disparaît.

En ce qui concerne le silicium, nous avons vu que cet élément, comme le chrome, se combine à l'azote et forme un mélange de nitrures $\text{Si}_3\text{N}_4 \alpha$ et β . Dans ce cas, on devrait également observer une chute de trempabilité dans la zone à nitrures, du fait de l'appauvrissement en silicium de l'austénite. Or, nous n'avons pas observé de chute de trempabilité.

Une analyse spectrographique du silicium a montré une nette montée de cet élément vers la surface des échantillons. En effet, le pourcentage en silicium à un centième de millimètre de la surface est supérieur d'environ 0,6 à la

teneur à un dixième de millimètre de profondeur où on retrouve sensiblement la teneur de l'alliage de base. Lors de la carbonitruration, la combinaison d'une partie du silicium avec l'azote crée, dans l'austénite, un gradient en silicium négatif de l'intérieur vers la surface. Cet élément migre donc vers la surface de la pièce de façon à maintenir sensiblement constante la teneur du silicium en solution dans l'austénite. Cet effet n'est pas important dans le cas du chrome, car le coefficient de diffusion du chrome dans l'austénite est environ 30 fois plus faible que celui du silicium (19).

L'enrichissement en silicium dans le premier dixième de millimètre de la couche, est de 0,24. Si l'on fait l'hypothèse que la diffusion est suffisante pour maintenir uniforme la teneur en silicium en solution dans l'austénite et si l'on tient compte de la formule Si_3N_4 du nitrure, il y aurait environ 0,17 % d'azote combiné sous forme de nitrure dans ce premier dixième de millimètre. Cette valeur est très proche des 0,20 % d'azote dosés par voie chimique dans le premier dixième de millimètre, c'est-à-dire que la majeure partie de l'azote serait combinée sous forme de nitrures.

Nous avons également essayé de dissoudre le nitrure de silicium dans l'austénite. Ce nitrure est extrêmement stable et même à 1150°C nous n'avons pu obtenir une dissolution, même partielle.

Nous avons vu que le chrome et le silicium se trouvent partiellement combinés à l'azote et au carbone sous forme soit de nitrures, soit de carbonitrures. Cette précipitation peut être due au fait que la teneur en carbone et en azo

te dépasse la limite de solubilité de ces éléments dans l'austénite pour la température de carbonitruration. Sur la figure 15 , nous montrons, d'après Prenosil (4), l'influence de l'azote sur les lignes Ac_1 , Ac_3 et Ac_m .

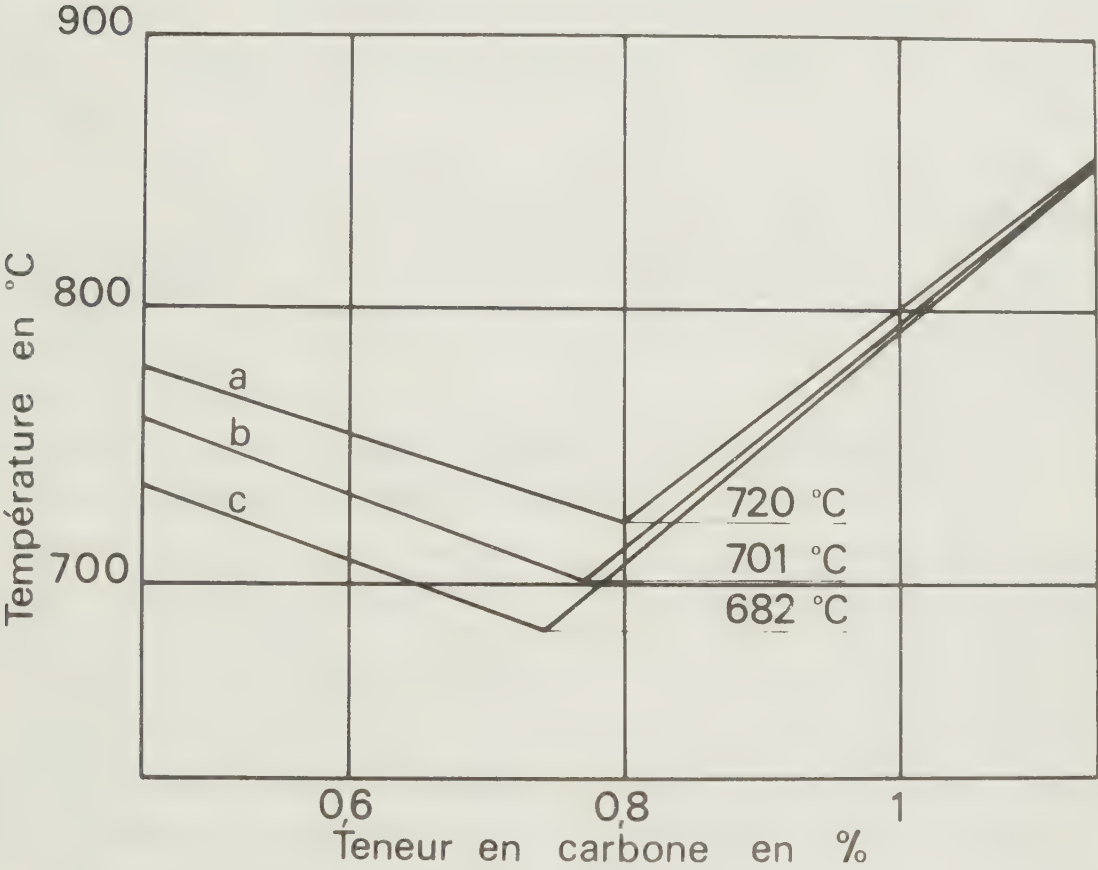


FIGURE N° 15 : Influence de l'azote sur la position des lignes Ac_1 , Ac_3 et Ac_m . (D'après Prenosil [4])

- a : sans azote
- b : 0,2 ± 0,02 % d'azote
- c : 0,4 ± 0,02 % d'azote

Pour nos alliages, la teneur totale en carbone et en azote analysée dans le premier dixième de millimètre est voisine de 0,9 %. Cette teneur correspond à une composition hyper-eutectoïde qui, d'après le diagramme proposé, devrait permettre la présence d'une phase austénite homogène à 850°C et à plus forte raison à 900°C, température également utilisée. En effet, d'après le diagramme de la figure 15, la solubilité à 850°C du carbone dans l'austénite est d'environ 1,2 % pour une teneur en azote comprise entre 0 et 0,4 %. Même si nous tenons compte du fait que les éléments d'alliage tels que le manganèse, le silicium, le chrome et le molybdène, déplacent la courbe Ac_m vers la gauche, c'est-à-dire, diminuent la solubilité du carbone dans l'austénite, nous restons toujours dans le domaine γ homogène.

La précipitation de carbonitrures ou de nitrures de chrome et de silicium peut être due à deux phénomènes. Tout d'abord l'analyse chimique effectuée sur nos échantillons est une analyse moyenne qui porte sur le premier dixième de millimètre. Or, il est évident qu'il existe un gradient de teneur en carbone et en azote dans cette zone, c'est-à-dire, que la limite de solubilité du carbone et de l'azote dans l'austénite peut être dépassée dans la zone superficielle de l'échantillon. Une élévation de la température d'austénitisation devrait alors provoquer la mise en solution des carbonitrures précipités. C'est ce que nous avons observé dans le cas du chrome, mais pas dans celui du silicium. Cependant, on explique mal le fait que dans le cas du molybdène, on ne retrouve pas un phénomène de précipitation. En effet, c'est cet élément qui déplace le plus la courbe Ac_m vers la gauche, donc diminue la solubilité du carbone et de l'azote dans l'austénite.

Pour éclaircir ce phénomène, il faudrait connaître la distribution du carbone et de l'azote dans le premier dixième de millimètre de la couche, ce qui n'est pas possible par prélèvement et analyse chimique. Nous menons actuellement des expériences en vue de déterminer ce gradient en C + N à l'aide de l'analyseur à sonde ionique qui, pour l'instant, ne peut donner d'informations quantitatives mais permettra semble-t-il de donner l'allure de la courbe de variations de la concentration.

Cette précipitation peut également se produire par combinaison de l'azote avec les éléments qui ont une forte affinité pour celui-ci et qui forment des nitrures ou des carbonitrures très stables. Sur le tableau 8, nous avons calculé l'affinité de l'azote à 850°C pour quelques éléments d'alliage. Les données thermodynamiques sont tirées de l'ouvrage de O.Kubaschewski et E. Evans (19).

Parmi les éléments d'alliage étudiés, c'est le chrome et le silicium qui ont l'affinité pour l'azote la plus élevée et qui provoquent également une précipitation. Ceci est extrêmement net pour le silicium. Or, comme nous l'avons vu, pratiquement tout l'azote est combiné sous forme de nitrures de silicium. Ce nitrure est extrêmement stable et, une fois formé, pratiquement insoluble dans l'austénite. Dans ce cas, le raisonnement fondé uniquement sur la solubilité du carbone et de l'azote dans l'austénite telle que la définit le diagramme Fe-C-N, ne permet pas de prévoir la formation des précipités. Un effet analogue est observé dans le cas des aciers inoxydables austénitiques contenant du chrome (20). Cet élément provoque la précipitation de nitrures avec appauvrissement local de l'austénite en chrome. Il est également très

NITRURE	ΔH_{298} en Kcal/mole	S_{298} cal.deg. ⁻¹ .mole ⁻¹	REACTION	A° Kcal/mole
Co ₃ N	+ 2,0	---	---	---
Ni ₃ N	+ 0,2	---	---	---
Fe ₂ N	- 0,9	24,2	2Fe+ $\frac{1}{2}$ N ₂ → Fe ₂ N	- 12,19
Fe ₄ N	- 2,6	37,3	4Fe+ $\frac{1}{2}$ N ₂ → Fe ₄ N	- 10,36
Mo ₂ N	-16,6	21,0	2Mo+ $\frac{1}{2}$ N ₂ → Mo ₂ N	- 0,87
Mn _{2,5} N	-24,1	---	---	---
Cr ₂ N	-27,3	17,7	2Cr+ $\frac{1}{2}$ N ₂ → Cr ₂ N	+ 8,72
Cr N	-29,4	7,85	Cr+ $\frac{1}{2}$ N ₂ → CrN	+ 6,13
Mn ₄ N	-30,5	---	---	---
$\frac{1}{4}$ Si ₃ N ₄ α	-44,75	6,4	$\frac{3}{4}$ Si+ $\frac{1}{2}$ N ₂ → $\frac{1}{4}$ Si ₃ N ₄	+ 22,45
B N	-60,7	3,67	B+ $\frac{1}{2}$ N ₂ → B N	+ 37,55
Al N	-76,5	5,0	Al+ $\frac{1}{2}$ N ₂ → Al N	+ 48,81

$S_{298}(N_2) = 45,77$; $S_{298}(Fe) = 6,49$; $S_{298}(Mo) = 6,83$
 $S_{298}(Cr) = 5,68$; $S_{298}(Si) = 4,5$; $S_{298}(B) = 1,4$
 $S_{298}(Al) = 6,77$ [cal.deg.⁻¹.mole⁻¹]

TABLEAU N°8 :AFFINITE STANDARD DE FORMATION DES NITRURES A 850°C

difficile d'éviter, même en phase austénite , la combinaison du bore ou de l'aluminium avec l'azote.

Dans le cas de la carbonitruration qui nous intéresse ici, il faut également tenir compte du fait que la mise en température des pièces, se fait relativement lentement (environ 30 minutes) et, comme à basse température (500 - 600 °C) , c'est essentiellement l'azote qui diffuse, il peut donc , dès que la pièce atteint 500°C , se former des nitrures. De plus, pendant la carbonitruration, le flux d'atomes de carbone et d'azote ,surtout aux joints de grains, est également favorable à la formation de carbonitrures qui,du fait de leur stabilité, sont très difficiles à redissoudre.

En résumé,nous venons d'analyser l'influence spécifique des éléments d'alliage sur la trempabilité de l'austénite carbonitrurée. La cause des anomalies de trempabilité observées dans la zone superficielle des couches carbonitrurées réside dans la précipitation de carbonitrures au sein de l'austénite, pendant la carbonitruration. Il s'agit de nitrures des éléments qui présentent une forte affinité pour l'azote , tels le silicium et le chrome. Cette précipitation peut être due soit à un dépassement de la limite de solubilité du carbone et de l'azote dans l'austénite, soit plutôt à une précipitation hors équilibre de carbonitrures ou de nitrures très stables et de ce fait très difficiles à mettre en solution dans l'austénite.

CHAPITRE IV

INFLUENCE DE LA TENEUR EN AZOTE SUR LA TREMPABILITE DE L'AUSTENITE CARBONITRUREE

Jusqu'à présent, nous avons étudié des couches carbonitrurées qui présentent un gradient de teneur en carbone et en azote. En effet, ces couches sont obtenues par carbonituration sur des échantillons massifs. Même dans le cas d'éprouvettes tubulaires de 0,5 mm d'épaisseur, B.Mignot(11) a montré que les transformations structurales intervenant au cours de la trempe ne se produisent pas de manière uniforme dans toute l'épaisseur de l'échantillon. En particulier, l'anomalie de trempabilité mise en évidence dans le premier dixième de millimètre de la couche carbonitrurée peut être due à un gradient élevé de carbone et d'azote dirigé vers la surface. Ce problème a été discuté dans le paragraphe III.4 .

Il était donc intéressant d'arriver à élaborer des échantillons dont les teneurs en carbone et en azote soient sensiblement uniformes . De cette manière nous pourrions apprécier l'influence du gradient en carbone et en azote sur les phénomènes étudiés et, en particulier, déterminer par tracé des courbes TRC , l'influence de la teneur en azote sur

la cinétique des transformations structurales.

IV.1 - PREPARATION DES ECHANTILLONS

Les échantillons en acier 30CD⁴ utilisés sont du même type que ceux de B. Mignot (11) , c'est-à-dire, de forme tubulaire de 4 mm de diamètre extérieur, de 3 mm de diamètre intérieur et de 20 mm de longueur.

Les objectifs visés sont, d'une part, d'obtenir des teneurs en carbone et en azote uniformes dans toute l'éprouvette et, d'autre part, tout en maintenant constante la teneur en carbone ($\simeq 0,7 \%$), de préparer des échantillons avec des teneurs en azote différentes ($0 < N < 0,35 \%$).

La carbonitruration de ces échantillons a été effectuée par le laboratoire des Usines Peugeot de Sochaux, dans le four d'une thermobalance. La méthode mise au point dans ce laboratoire (21) permet de faire varier à volonté la composition du gaz carbonitrurant, de suivre cette composition tout au long de la manipulation et de suivre la prise de masse de l'échantillon, qui est proportionnelle à la pénétration du carbone et de l'azote.

Le diamètre du four est de 50 mm , son volume utile de 0,3 l et le débit de gaz utilisé de 3 l/h. Les atmosphères utilisées sont constituées par un mélange de gaz endothermique RX , de propane et d'ammoniac. Le gaz RX sert de support. Il a pour composition moyenne :

N ₂	CO	H ₂	CO ₂	H ₂ O	CH ₄
46 %	21 %	31 %	0,6 %	0,6 %	0,6 %

La teneur en C_3H_8 règle le " potentiel carbone " . Elle est de l'ordre de 1 % pour obtenir une teneur de 0,7 % de carbone dans l'échantillon. La teneur en NH_3 du gaz règle le " potentiel azote " . Elle est de 0 % , $\approx 0,4$ % , $\approx 1,9$ % et ≈ 7 % pour obtenir respectivement 0 , $\approx 0,10$, $\approx 0,20$ et $\approx 0,35$ % d'azote dans l'échantillon.

Pour que la teneur en carbone et en azote soit uniforme dans toute l'épaisseur de l'éprouvette, il faut atteindre un équilibre entre l'activité du carbone et l'activité de l'azote dans l'atmosphère du four d'une part, et l'activité de ces éléments dans l'austénite carbonitrurée d'autre part. Les essais effectués au laboratoire Peugeot de Sochaux ont montré que cet équilibre est atteint lors d'une carbonitruration de 2 heures à 950 °C pour l'acier utilisé et pour les teneurs en carbone et en azote visées.

L'élévation de la température de réaction est rendue nécessaire pour réduire la durée de réaction. Après la réaction, la teneur en carbone et en azote est déterminée par analyse chimique. Le tableau 9 donne les teneurs obtenues par les différents traitements de carbonitruration.

TRAITEMENT N°	CARBONE % en poids	AZOTE % en poids	C + N % en poids
1	0,75	0	0,75
2	0,72	0,09	0,81
3	0,74	0,20	0,94
4	0,70	0,344	1,044

TABLEAU N° 9

La teneur en carbone n'a pu être maintenue absolument constante d'une série d'échantillons à l'autre (variations de 0,70 à 0,75 %), du fait de l'apport variable d'azote.

IV.2 - INFLUENCE DE LA TENEUR EN AZOTE SUR LA CINETIQUE DE TRANSFORMATION DE L'AUSTENITE

Nous avons tracé les courbes TRC pour les quatre séries de produits de carbonitruration par la méthode dilatométrique exposée en I.5.6 . Les échantillons sont homogènes du point de vue de la cinétique de transformation, c'est-à-dire que l'on n'observe plus la chute de trempabilité dans les premiers cent microns, comme dans le cas des couches précédemment étudiées par nous même ou par B.Mignot. Ce fait rend l'étude de la trempabilité bien plus précise.

En effet, les anomalies dilatométriques enregistrées se rattachent directement aux transformations structurales de tout l'échantillon. De ce fait, on peut remplacer les mesures de microdureté par une seule mesure de macrodureté.

La figure 16 donne le tracé des courbes TRC que nous avons obtenues. Les courbes de refroidissement sont numérotées et la dureté obtenue après chacun des traitements est indiquée sur la courbe de refroidissement correspondante.

La courbe TRC (a) représente les transformations de l'acier 30CD4 cémenté, c'est-à-dire , sans azote. La

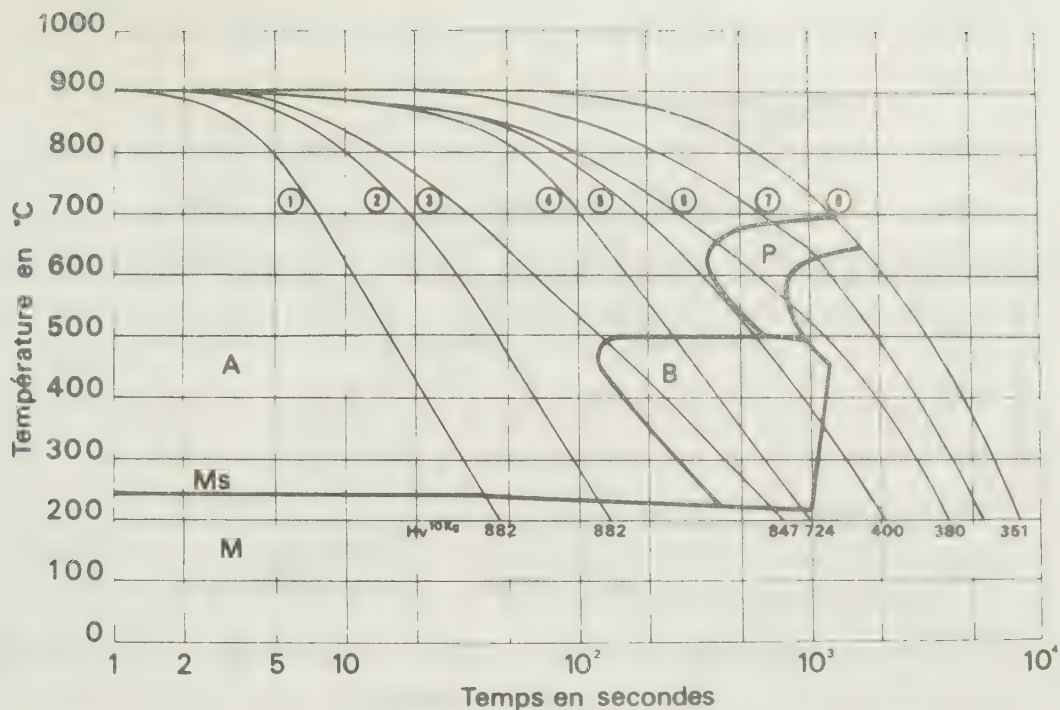


FIGURE N° 16a : Courbes TRC de l'acier 30CD4 cémenté
(0,75 % de carbone).
Austénitisation sous argon: 900°C pendant
15 minutes .

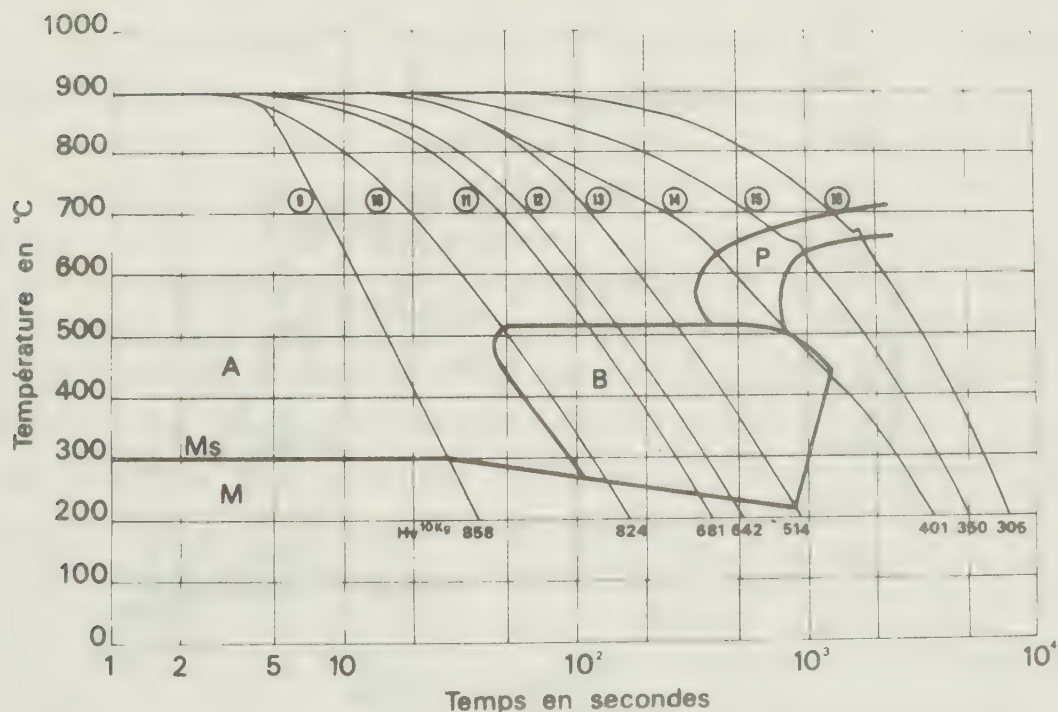


FIGURE N° 16b : Courbes TRC de l'acier 30CD4 carbonitruré
(0,72 % de carbone et 0,09 % d'azote) .
Austénitisation sous argon : 900°C pendant
15 minutes .

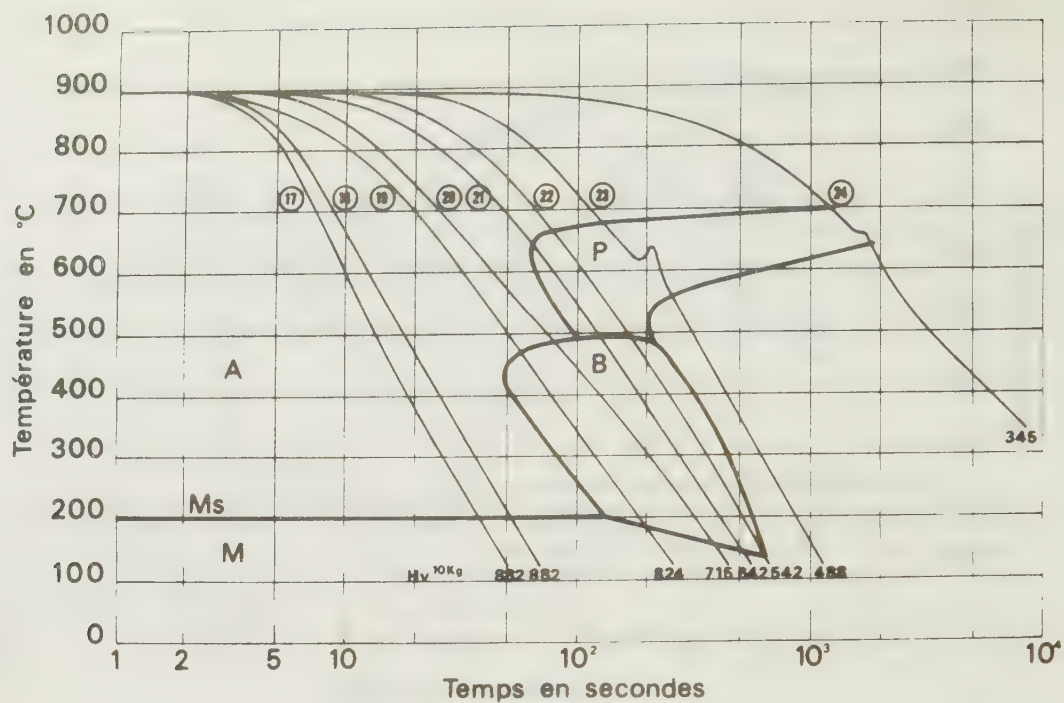


FIGURE N° 16c : Courbes TRC de l'acier 30CD4 carbonitruré (0,74 % de carbone et 0,20 % d'azote) .
Austénitisation sous argon : 900 °C pendant 15 minutes .

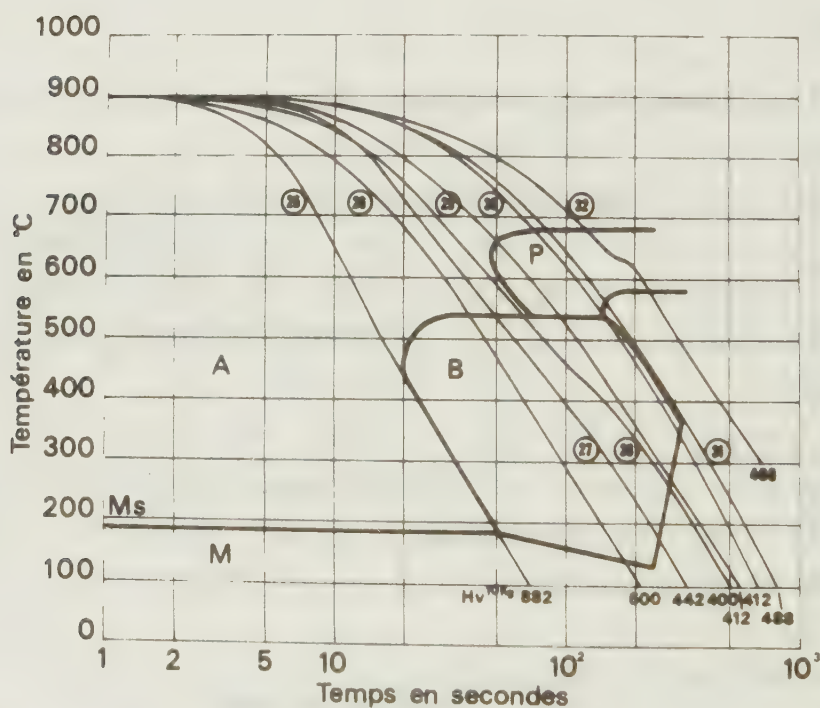


FIGURE N° 16d : Courbes TRC de l'acier 30CD4 carbonitruré (0,70 % de carbone et 0,344 % d'azote) .
Austénitisation sous argon : 900 °C pendant 15 minutes .

trempeabilité est bonne. La transformation bainitique débute après 120 secondes et la transformation perlitique après 360 secondes.

La courbe TRC (b) est relative à l'acier à 0,09 % d'azote. La trempeabilité diminue notablement. C'est surtout la transformation bainitique qui est affectée. Elle débute au bout de 44 secondes au lieu de 120 secondes dans le cas de l'acier cémenté. Par contre, le domaine perlitique est relativement peu affecté (début de la transformation à 330 secondes au lieu de 360 secondes).

La courbe TRC (c) relative à l'acier contenant 0,20 % d'azote, montre que la position du nez bainitique est sensiblement la même que dans le cas précédent mais que le domaine perlitique s'est sensiblement déplacé vers la gauche (nez perlitique à 61 secondes au lieu de 330 secondes pour la courbe précédente).

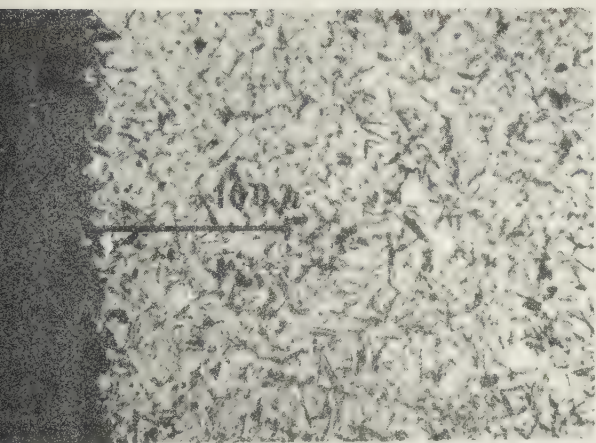
Dans le cas de l'alliage à 0,344 % d'azote (courbe d), la trempeabilité diminue notablement. Le nez bainitique se trouve à 19 secondes et le nez perlitique à 46 secondes. La cinétique de transformation est analogue à celle du premier dixième de millimètre des couches carbonitrurées qui présentent un gradient de teneur en carbone et en azote. B.Mignot a montré que pour de tels échantillons, dont la teneur moyenne en carbone et en azote est respectivement de 0,68 % et 0,24 %, le début des transformations dans le premier dixième de millimètre se situe à 16 secondes pour la bainite et à 30 secondes pour la perlite. Cependant, dans ce cas, la teneur réelle en carbone et en azote dans le premier dixième de millimètre n'est pas connue.

Nous avons pu vérifier par microscopie optique l'homogénéité de nos échantillons, qui doit se traduire par une homogénéité au niveau des cinétiques de transformation. Sur la planche XII, nous donnons des micrographies prises sur des échantillons ayant servi au tracé des courbes TRC. Les micrographies a et b se rapportent à la courbe TRC de l'acier cimenté (0,75 % de carbone, courbe a de la figure 16) et correspondent respectivement aux refroidissements 3 et 4. La zone représentée par ces micrographies couvre la moitié de l'épaisseur de l'échantillon. La micrographie (a) (refroidissement 3) représente une structure presque complètement martensitique. Les zones bainitiques sont réparties de façon homogène. Ceci est encore plus net sur la micrographie (b) (refroidissement 4). La transformation bainitique est plus avancée et les zones bainitiques, foncées, se différencient très nettement des zones martensitiques qui sont claires. Cette micrographie met bien en évidence la progression de la transformation bainitique qui se fait de façon homogène dans tout l'échantillon. Il faut cependant signaler qu'il existe à la surface une couche perturbée d'environ dix microns d'épaisseur qui est fortement attaquée. Nous pensons que cette couche correspond à l'oxydation superficielle difficile à éviter pendant le traitement de carbonitruration.

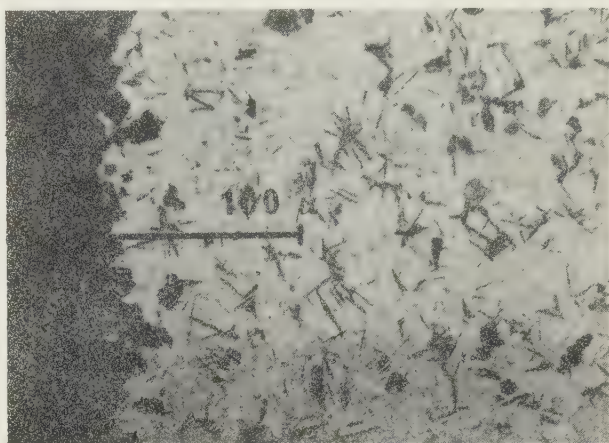
Les micrographies (c) et (d) se rapportent à la courbe TRC de l'acier carbonitruré (0,70 % de carbone et 0,344 % d'azote) . Elles montrent qu'en présence d'azote, les transformations se produisent également de manière uniforme dans tout l'échantillon.

PLANCHE XII

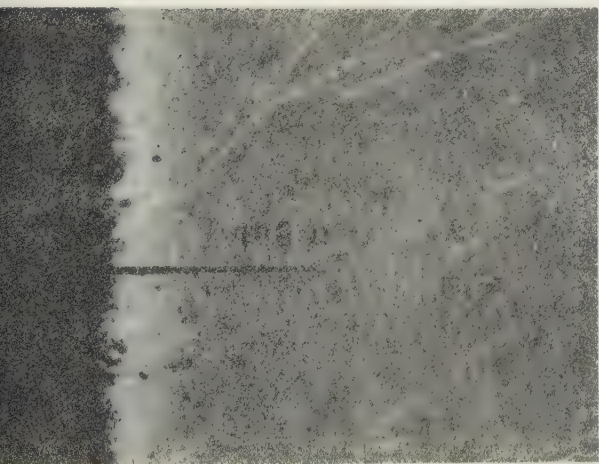
MICROGRAPHIES OPTIQUES DES ECHANTILLONS EN ACIER 30CD4
CARBONITRURES AYANT SUBI DIFFERENTS REFROIDISSEMENTS



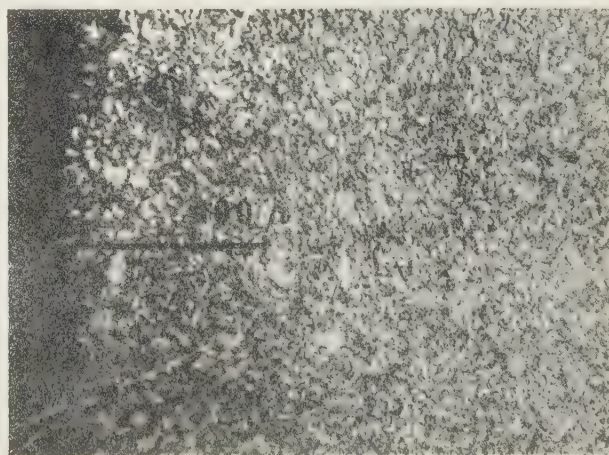
a: acier 30CD4 cémenté ($C=0,75\%$)
après le refroidissement 3 de
la figure 16a .



b: acier 30CD4 cémenté ($C=0,75\%$)
après le refroidissement 4 de
la figure 16a .



c: acier 30CD4 carbonitruré
($C=0,70\%$, $N=0,344\%$), après le
refroidissement 25 de la fi-
gure 16d .



d: acier 30CD4 carbonitruré
($C=0,70\%$, $N=0,344\%$), après le
refroidissement 26 de la fi-
gure 16d .

La micrographie (c), relative au refroidissement 25 présente une structure martensitique beaucoup plus fine que dans le cas précédent.

La micrographie (d) correspond au refroidissement 26 et montre le début de la transformation bainitique qui donne, du point de vue morphologique, une bainite très différente de celle de l'acier cémenté. Cette bainite se présente sous forme de "chapelets" de carbonitrides.

IV.3 - DISCUSSION DES RESULTATS

Ces résultats nous ont permis d'obtenir des informations précises sur l'influence de la teneur en azote sur la cinétique des transformations. Sur la figure 17 nous avons représenté un diagramme ternaire, tracé à partir des données de la figure 16, qui montre la variation de la dureté des éprouvettes carbonitrurées en fonction de leur teneur en azote (la teneur en carbone est sensiblement constante et voisine de 0,70 %) et en fonction du logarithme du temps mis par l'éprouvette pour passer de 900 à 300 °C (paramètre refroidissement). Ce diagramme permet de prévoir la dureté, à partir de la composition chimique de la couche carbonitrurée et de la loi de refroidissement subie par la pièce traitée, à condition de connaître le gradient de concentration en azote dans la pièce carbonitrurée. Ainsi on pourra prévoir , en fonction de la massivité, s'il y aura ou non chute de la microdureté super-

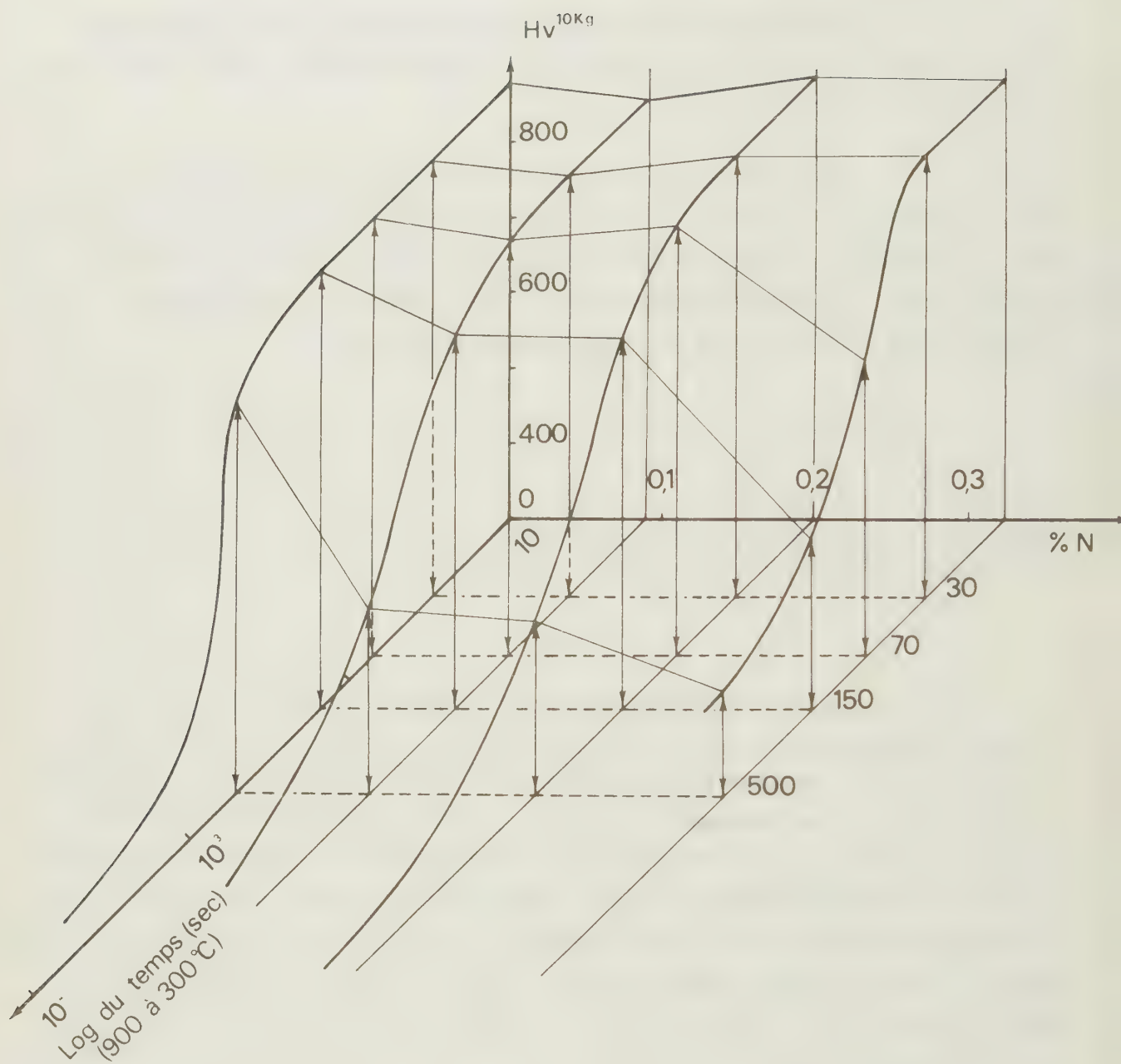


FIGURE N° 17 :

Variation de la dureté des éprouvettes carbonitrurées en fonction de la teneur en azote ($C=0,70\%$) et du logarithme du temps mis par l'éprouvette pour passer de 900 à 300 °C .

ficielle. De même on peut calculer, pour une pièce donnée , la teneur en azote à ne pas dépasser pour obtenir une couche carbonitrurée entièrement martensitique.

Ainsi, dans le cas de la pièce de mécanique que nous avons particulièrement étudiée, le temps mis par la surface pour se refroidir depuis 900 jusqu'à 300 °C est d'environ 150 secondes (figure 10, courbe b). D'après le diagramme de la figure 17, la dureté obtenue sera de l'ordre de 880 Hv pour une couche sans azote, de 790 Hv pour une teneur en azote comprise entre 0,10 et 0,20 % et de 525 Hv pour une teneur en azote de l'ordre de 0,35 %. Du point de vue pratique, le traitement d'une telle pièce permet d'éviter le défaut de trembabilité tant que la teneur en azote ne dépasse pas 0,2 % . Par contre, pour des teneurs supérieures, la chute superficielle de microdureté apparaîtra. Or, dans le premier dixième de millimètre des couches carbonitrurées de pièces massives, la teneur en azote est actuellement toujours supérieure à 0,2 % , ce qui explique l' "anomalie" de dureté superficielle observée.

Un autre résultat de cette étude sur les couches carbonitrurées homogènes a trait à l'interprétation du phénomène de précipitation des carbonitrides dans l'austénite pendant la carbonitruration (chapitre III.4). En effet, dans le cas des échantillons homogènes, la teneur en carbone et en azote est parfaitement connue. Or, si l'on se rapporte au diagramme de la figure 15, à la température de carbonitruration (850°C), l'austénite devrait être parfaitement homogène. Cependant, au fur et à mesure que la teneur en azote augmente la trempabilité diminue.

Les carbonitrures responsables de cette diminution de la trempabilité sont en pseudo-équilibre avec l'austénite du fait de l'affinité élevée de l'azote pour le chrome et le silicium et de la grande stabilité de ces précipités.

Cette série d'expériences montre également que le phénomène que nous avons étudié n'est pas strictement superficiel. En effet, nous avons reproduit la chute de trempabilité sur toute l'épaisseur de nos échantillons. Ceci permet notamment de rejeter l'idée que cette faible trempabilité résulterait de l'oxydation superficielle des éléments d'alliages que, d'après nos micrographies, ne touche qu'une couche de 10 μm d'épaisseur située à la surface.

CONCLUSIONS

Nous avons entrepris cette étude des transformations en cours de trempe de l'austénite carbonitrurée à partir du problème concret posé par la formation d'une zone de faible du reté à la surface des pièces de mécanique carbonitrurées en phase gazeuse. Cette chute de dureté superficielle est responsable d'une diminution de la résistance à l'usure, mais également d'une diminution de la résistance à la fatigue.

Nous avons déterminé que la chute superficielle de la dureté est provoquée par un abaissement local de la trempabilité qui entraîne, pour la zone superficielle une transformation bainitique au lieu d'une transformation martensitique telle qu'elle se produit dans le reste de la couche carbonitrurée. Cette chute de trempabilité constitue une " anomalie " dans la mesure où la zone qui est affectée est la plus riche en carbone et en azote. Cette anomalie n'a rien à voir avec le procédé industriel de carbonitruration.

Dans un premier temps nous nous sommes intéressé à l'acier 30CD4 couramment utilisé et nous avons établi qu'à refroidissement constant, une augmentation de la température ou de la durée de l'austénitisation diminue cette chute de trempabilité et peut même la faire disparaître.

Nous avons ensuite analysé l'influence des éléments d'alliage sur la trempabilité des couches carbonitrurées en élaborant des alliages qui contiennent chacun un seul des élé-

ments suivants : le chrome, le manganèse, le molybdène, le silicium et le nickel. Ces expériences nous ont amené à conclure :

- que pour les conditions de carbonitruration étudiées , le molybdène et le nickel restent entièrement en solution dans l'austénite. Il n'y a donc pas de précipités dans l'austénite et la trempabilité décroît normalement avec la teneur en carbone et en azote du bord vers le coeur de la pièce.
- Le manganèse provoque une légère précipitation de carbonitrures du type cémentite aux joints de grains austénitiques. Là encore, la trempabilité décroît du bord vers le coeur de la pièce.
- Dans le cas du chrome, l'austénite avant trempe contient, dans le premier dixième de millimètre, de fins précipités de carbonitrures très riches en chrome. Dans ce cas, comme pour l'acier 30CD4 , il existe une chute superficielle de la trempabilité provoquée par l'appauvrissement en chrome de la solution solide austénitique.
- En ce qui concerne le silicium, nous avons pu montrer que cet élément se combine avec l'azote durant la carbonitruration, ce qui provoque la précipitation d'un mélange de plaquettes de nitrure $\text{Si}_3\text{N}_4\alpha$ et de bâtonnets de nitrure $\text{Si}_3\text{N}_4\beta$.

Cette précipitation ne s'accompagne pas d'une diminution de la trempabilité superficielle, car l'appauvrissement en silicium en solution dans l'austénite est compensée par une diffusion de cet élément vers la surface : la teneur du silicium en solution dans l'austénite superficielle est ainsi maintenue constante.

Nous avons enfin étudié, sur des échantillons d'acier 30CD4, carbonitrurés de manière à obtenir une teneur en carbone et en azote uniforme dans tout l'échantillon, l'influence spécifique de la teneur en azote sur la trempabilité de l'austénite carbonitrurée.

Nous avons tracé les courbes TTT en refroidissement continu pour des alliages renfermant 0%, 0,09%, 0,20% et 0,344% d'azote. Ces résultats permettent de prévoir la valeur de la dureté des couches carbonitrurées en fonction de la teneur en azote (teneur en carbone maintenue à $\simeq 0,7\%$) et en fonction du refroidissement appliqué à la pièce.

Le problème posé par le traitement des pièces carbonitrurées est la conséquence de la précipitation, dans l'austénite en cours de traitement, de carbonitrures ou de nitrures très stables et riches en éléments qui ont une forte affinité pour l'azote. Ces éléments, tels le chrome ou le silicium, sont concentrés dans les précipités et ne participent plus à l'amélioration de la trempabilité de l'austénite. Cet effet est beaucoup plus net dans le cas du chrome.

Les résultats que nous avons obtenus au cours de cette étude de la trempabilité des couches carbonitrurées, nous permettent de dégager les options pratiques suivantes:

- Pour améliorer le traitement de pièces dont la massivité est analogue à celle des pièces étudiées, nous préconisons d'une part, d'effectuer la trempe dans une huile dont la température de transition ébullition-convection est relativement basse et, d'autre part, de maintenir aux environs de 0,2 % la teneur en azote dans la zone superficielle.
- Pour agir de manière plus énergique, en particulier pour des pièces plus massives, il faut élaborer un nouvel acier convenant à la carbonitruration, mais dont la trempabilité résulte de l'addition d'un autre élément que le chrome. Nous pensons en particulier au molybdène, au manganèse et, éventuellement, au silicium.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - J.POMEY Revue Métal.XLVII,N°9,1950,
637-657; N°10,1950,727-738.
- 2 - J.POMEY, F.GOUTEL, Revue Métal.XLVII,N°9,1951,
A.VERAGEN et R. LE ROUX 665-680 .
- 3 - M.P.BRAUN, A.M. VLASOV Métal.,1940,15-32
- 4 - B.PRENOSIL Harterei Tech. Mitteil.21 ,
1966,heft 1 .
- 5 - KRYLOFF,SEMYONOVA, Mettallovedenie Obrabotka
SLOBIN,KOUTCHERYRE Metallov N°12,1971,33-37
- 6 - A.M. MINKEVITCH Machinostroenie,1965
- 7 - S.GUNNARSON Metal Treat.,1963,219-229
- 8 - SEMYONOVA,SIBELKOWSKI, Bulletin des Grandes Ecoles,
MINKEVITCH N°9,1969,129-132 .
- 9 - G.BECK Thèse, Nancy, 1968 .
- 10 - J.P.LEBRUN Thèse, Nancy, 1971 .
- 11 - B.MIGNOT Thèse, Nancy, 1972 .

- 12 - G.BECK, A.LALLEMANT,
B.MIGNOT, A.SIMON HTM 28, 1973, heft 1
- 13 - C.DUMONT Communication privée.
- 14 - M.A.GROSSMANN Trans. A.I.M.E., 1942, 150,
227-257 .
- 15 - D. HARDIE et K.H.JACK Nature, 1957, 180, 332
- 16 - S.N.RUDDLESDEN et
P.POPPER Acta Cryst., 1958, 11, 465
- 17 - S.WILD et al. Special Ceramics, 1972, 5,
298 .
- 18 - W.ROBERTS, P.GRIEVESON
et K.H.JACK J.I.S.I, décembre 1972, 931
- 19 - O.KUBASCHEWSKI, E.EVANS La thermochimie en métal-
lurgie, 1964 .
- 20 - G.GRÜTZNER Arch. Eisenhüttenwes. 44 ,
1973, Nr.3, März, 189-196
- 21 - P.KACZALA, P.Y.PEUGEOT,
G.MEYNET Revue de Métallurgie,
novembre 1970, 931 .

TABLE DES MATIERES

	Pages
AVANT-PROPOS	
INTRODUCTION	1

CHAPITRE I

METHODES EXPERIMENTALES

I.1 - ALLIAGES ETUDIES	5
I.2 - PREPARATION DES ECHANTILLONS	7
I.3 - TRAITEMENT DE CARBONITRURATION	7
I.4 - TRAITEMENTS THERMIQUES	9
I.5 - TECHNIQUES D'ETUDE	10
I.5.1 - Enregistrement des lois de refroidissement . .	10
I.5.2 - Examen au microscope métallographique	12
I.5.3 - Détermination de la dureté	12
I.5.4 - Examen en microscopie électronique	13
I.5.5 - Analyse à la microsonde électronique	15
I.5.6 - Tracé des diagrammes temps-température de transformation en refroidissement continu (courbes TRC)	16

CHAPITRE II

PROPRIETES DE LA COUCHE DE L' ACIER INDUSTRIEL ENRICHE EN CARBONE ET EN AZOTE

II.1 - ETUDE DE LA CINETIQUE DE TRANSFORMATION	19
DE LA COUCHE ENRICHE	
II.1.1 - Influence de la vitesse de refroidissement	20
II.1.2 - Influence de la température d' austénitisa <u>tion</u>	26
II.1.3 - Influence de la durée d'austénitisation .	31
II.1.4 - Discussion des résultats	32
II.1.5 - Comparaison entre la trempe directe . . .	34
après carbonitruration et la trempe après réausténitisation	
II.2 - ETUDE PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE DE LA	39
COUCHE CARBONITRUREE	
II.3 - REPARTITION DES ELEMENTS D'ALLIAGE DANS LA	42
COUCHE CARBONITRUREE	

CHAPITRE III

ETUDE DE L'INFLUENCE DES ELEMENTS D'ALLIAGE SUR LES TRANSFORMATIONS D'ACIERS CARBONITRURES DE SYNTHESE

III.1 - INFLUENCE DES DIVERS TRAITEMENTS THERMIQUES	50
SUR LES TRANSFORMATIONS DES COUCHES CARBONI- TRUREES DE CES ALLIAGES	
III.1.1 - Définition des traitements thermiques . .	50
utilisés	
III.1.2 - Microdureté des couches carbonitrurées. .	53
des aciers synthétiques	
III.2 - STRUCTURE MICROGRAPHIQUE DES ACIERS DE SYNTHESE . .	60
CARBONITRURES	
III.3 - ETUDE AU MICROSCOPE ELECTRONIQUE PAR TRANSMISSION .	63
DES ACIERS DE SYNTHESE CARBONITRURES	
III.4 - INTERPRETATION ET DISCUSSION DES RESULTATS	68

CHAPITRE IV

INFLUENCE DE LA TENEUR EN AZOTE SUR LA TREMPABILITE DE L'AUSTENITE CARBONITRUREE

IV.1 - PREPARATION DES ECHANTILLONS	78
IV.2 - INFLUENCE DE LA TENEUR EN AZOTE SUR LA	80
CINETIQUE DE TRANSFORMATION DE L'AUSTENITE	
IV.3 - DISCUSSION DES RESULTATS	85
CONCLUSIONS	89
BIBLIOGRAPHIE	93

NOM DE L'ETUDIANT : **LORENZO Alfredo**

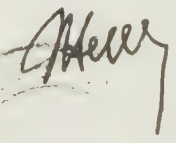
NATURE DE LA THESE : **DOCTEUR INGENIEUR**

VU, APPROUVE

& PERMIS D'IMPRIMER

NANCY, le 18 Février 1974

LE PRESIDENT DE L'UNIVERSITE DE NANCY I


Le Président
J.R. HELLUY

